



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Hochfeste multifunktionale Verbundwerkstoffe auf Basis von Portlandzement und Kohlenstoffkurzfasern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr.-Ing.

Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technischen Fakultät der Universität Augsburg

von

Manuel Hambach

Augsburg, Oktober 2016

Erstgutachter:	Prof. Dr. Dirk Volkmer
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Siegfried Horn
Drittgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Oliver Fischer
Tag der mündlichen Prüfung:	14.02.2017

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
1 Einleitung	2
1.1 Themenrelevanz und Motivation zur Forschung an Portlandzementsystemen mit erhöhter Biegezugfestigkeit	2
1.2 Verstärkung von Portlandzementen mit Kurzfasern.....	3
1.3 Zielsetzung und Forschungsfragen.....	5
2 Theoretische Grundlagen.....	7
2.1 Portlandzement	7
2.1.1 Herstellung	7
2.1.2 Hydratation.....	9
2.1.3 Gefüge und Festigkeit.....	10
2.2 Kohlenstofffasern	13
2.2.1 Präkursor-Systeme	14
2.2.2 Thermische Behandlung und Weiterverarbeitung.....	14
2.2.3 Struktur und Eigenschaften.....	17
2.3 Eigenschaften kurzfaserverstärkter Portlandzement-Verbundwerkstoffe	19
2.3.1 Bruchverhalten	19
2.3.2 Faser-Matrix-Verbund	22
2.3.3 Korrosionsbeständigkeit.....	24
2.3.4 Bisherige Forschungsergebnisse	25
2.4 Eigenschaften hochfester Biomaterialien im Vergleich zu Portlandzementsystemen.....	28
2.4.1 Hierarchischer Aufbau.....	28
2.4.2 Vergleich der Bruchmechanik	29
2.4.3 Biomimetische Ansätze zur Herstellung von hochfesten Materialien.....	32
3 Experimentaltail	33
3.1 Verwendete Materialien	33
3.1.1 Kohlenstofffasern	33
3.1.2 Chemikalien	34
3.1.3 Zementmischungen.....	34
3.2 Methoden der Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern	35
3.2.1 Thermische Behandlung	35
3.2.2 Plasmabehandlung	36
3.2.3 Beschichtungen auf Silicat-Basis	36
3.2.4 Organische Beschichtung auf Polyanilin-Basis.....	38
3.3 Herstellung von Prüfkörpern	40

3.3.1	Prüfkörper auf Portlandzementbasis	40
3.3.2	Proben aus Biomaterialien	44
3.4	Analytische Methoden	45
3.4.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Oberflächencharakterisierung	45
3.4.2	Rasterkraftmikroskopie zur Oberflächenanalyse	45
3.4.3	Thermogravimetrische Analysen.....	47
3.4.4	Optische Mikroskopie.....	47
3.4.5	Porositätsanalyse mittels Heliumpyknometrie.....	49
3.4.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	49
3.4.7	Transmissionselektronenmikroskopie	49
3.4.8	Statisch-mechanische Analysen	50
3.4.9	Elektrische Leitfähigkeitsmessung von Mörtelproben	52
4	Mörtelproben mit homogen dispergierten Kohlenstoffkurzfasern.....	54
4.1	Abhängigkeit der Festigkeit vom Volumengehalt an Kohlenstoffkurzfasern ...	54
4.1.1	Probenpräparation	54
4.1.2	Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben	54
4.1.3	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	55
4.1.4	Analyse der Bruchmechanik	57
4.1.5	Diskussion	58
4.2	Abhängigkeit der Festigkeit von der Faserlänge der Kohlenstofffasern.....	59
4.2.1	Verwendete Fasern und Probenpräparation	59
4.2.2	Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben	60
4.2.3	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	61
4.2.4	Analyse der Bruchmechanik	62
4.2.5	Diskussion	63
4.3	Abhängigkeit der Biegezugfestigkeit von Zugfestigkeit und E-Modul der Kohlenstoffkurzfasern	64
4.3.1	Verwendete Fasern und Probenpräparation	64
4.3.2	Ergebnisse der statisch-mechanische Analysen.....	64
4.3.3	Analyse der Bruchmechanik	65
4.3.4	Diskussion	66
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zu dispergierten Kohlenstoffkurzfasern ..	67
5	Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern	68
5.1	Gasphasenfunktionalisierung von Kohlenstofffasern für optimiertes Verbundverhalten von Faser und Zementmatrix.....	69
5.1.1	Thermische Behandlung	69
5.1.2	Plasmabehandlung	74
5.2	Beschichtung von Kohlenstofffasern für optimiertes Verbundverhalten von Faser und Zementmatrix	80
5.2.1	Beschichtungen auf Silicat-Basis	81
5.2.2	Organische Beschichtung auf Basis von Polyanilin	87
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern	94

6	Ausrichtung von Kohlenstoffkurzfasern mittels Düsentchnik	96
6.1	Verfahren zur Ausrichtung von Kohlenstoffkurzfasern	97
6.2	Analyse der Faserorientierung	98
6.3	Vergleich von Proben mit gerichteten und homogen dispergierten Kohlenstoffkurzfasern	100
6.3.1	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	100
6.3.2	Analyse der Mehrfachrissbildung	104
6.4	Proben mit gerichteten Kohlenstoffkurzfasern im Vergleich zu hochfesten Biomaterialien	105
6.4.1	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	106
6.5	Ergebnisse und Diskussion.....	111
7	3D-Druck von faserverstärkten Portlandzementsystemen	113
7.1	3D-Druck von Vollmaterial	114
7.1.1	Druckpfade und Orientierung der Proben bei der statisch-mechanischen Analyse.....	115
7.1.2	Analyse der Faserorientierung	116
7.1.3	Porositätsanalyse.....	117
7.1.4	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	119
7.2	3D-Druck zementbasierter hierarchischer Verbundwerkstoffe.....	123
7.2.1	Druckpfad und Füllichte der Prüfkörper	124
7.2.2	Füllichte nach dem 3D-Druck und nach weiterer Verfüllung mit Mörtel	125
7.2.3	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analyse.....	126
7.3	Ergebnisse und Diskussion.....	128
8	Elektrische Leitfähigkeit von Mörtelproben mit Kohlenstoffkurzfasern	130
8.1	Einfluss der Fasergeometrie und des Fasergehalts auf die elektrische Leitfähigkeit.....	131
8.1.1	Einfluss des Faserdurchmessers	131
8.1.2	Einfluss der Faserlänge	132
8.1.3	Einfluss des Fasergehalts	133
8.2	Einfluss des Elektrodenmaterials auf die elektrische Leitfähigkeit.....	134
8.3	Einfluss der elektrischen Beheizung auf die Biegezugfestigkeit	136
8.4	Dynamisches Heizungskonzept	137
8.5	Ergebnisse und Diskussion.....	139
9	Weitere Versuche zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit von Mörtelproben	140
9.1	Zumischen von weiteren Hochleistungsfasern.....	140
9.1.1	Faser- und Probenpräparation	141
9.1.2	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	142
9.1.3	Diskussion	142
9.2	Zusatz von Graphenoxid	143
9.2.1	Probenanfertigung.....	143

9.2.2	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	144
9.2.3	Diskussion.....	144
9.3	Zusatz von Cellulose.....	145
9.3.1	Probenanfertigung.....	146
9.3.2	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	146
9.3.3	Diskussion.....	147
9.4	Wärmebehandlung.....	147
9.4.1	Probenanfertigung und Temperaturprogramm.....	148
9.4.2	Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen.....	149
9.4.3	Diskussion.....	149
9.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	150
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	151
10.1	Zusammenfassung.....	151
10.2	Ausblick.....	156
	Anhang	158
	Abbildungsverzeichnis.....	172
	Tabellenverzeichnis	179
	Quellenverzeichnis	182
	Danksagung.....	194
	Veröffentlichungen	195

Abkürzungsverzeichnis

ABA	3-Aminobenzoessäure (engl. 3-aminobenzoic acid)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
ACAFM	Bezeichnung des Herstellers (Agilent) für den intermittierenden Messmodus des AFMs (auch bekannt als „tapping mode“)
APS	Ammoniumperoxodisulfat (engl. ammonium persulfate)
CF	Kohlenstofffaser (engl. carbon fiber)
CRFC	Kohlenstofffaser-verstärkter Zement (engl. carbon fiber-reinforced cement), im Folgenden als Überbegriff für Kohlenstofffaser-verstärkte Bindemittelsysteme auf Portlandzementbasis verwendet
CSH	Calciumsilicathydrat
Demin. H ₂ O	Demineralisiertes Wasser
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy)
Gew.-%	Gewichts- bzw. Massenprozent
GO	Graphenoxid
MA	3-Amino-benzolsulfonsäure (engl. metanilic acid)
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
RPM	Umdrehungen pro Minute (engl. revolutions per minute)
SMA	Statisch-mechanische Analyse
Syn. Luft	Synthetische Luft (Gemisch aus 80 % N ₂ und 20 % O ₂)
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHPC	Ultrahochfester Beton (engl. ultra high performance concrete)
Vol.-%	Volumenprozent
w/z-Wert	Wasserzementwert (Verhältnis von zugegebenem Wasser zu Zement)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden Kohlenstoffkurzfasern (0,2 bis 10 mm) in Portlandzementmörtel homogen dispergiert und der resultierende Verbundwerkstoff hinsichtlich seiner 3-Punkt Biegezugfestigkeit und einaxialen Druckfestigkeit untersucht. Es wird die Fasergeometrie, der Fasergehalt und die Oberflächenchemie der Verstärkungsfasern hinsichtlich einer hohen Biegezugfestigkeit der resultierenden Faser-Zement-Komposite untersucht und optimiert. Außerdem wird ein Verfahren zur Ausrichtung von Kohlenstoffkurzfasern in Portlandzementleim vorgestellt, das es ermöglicht, die Biegezugfestigkeit der mit dieser Methode hergestellten Proben noch weiter zu steigern, als es durch homogen dispergierte Fasern möglich wäre. In Hinblick auf eine praktische Anwendung dieser Zementleimsysteme mit gerichteten Kurzfasern wird der 3D-Druck als vielversprechendes Verfahren für eine automatisierte Verarbeitungstechnologie untersucht. Neben mechanisch hochfesten Verbundwerkstoffen, wird ebenso der Einsatz von elektrisch leitfähigem Portlandzementmörtel mit homogen dispergierten Kohlenstoffkurzfasern als intelligentes Heizsystem vorgeschlagen.

1.1 Themenrelevanz und Motivation zur Forschung an Portlandzementsystemen mit erhöhter Biegezugfestigkeit

Mit einer Produktion und einem Verbrauch von etwa 3,7 Mrd. Tonnen jährlich ist Portlandzement der weltweit meistverwendete Werkstoff überhaupt [1]. Angemischt mit Wasser und Zuschlägen wird die Zementmischung als Mörtel (Sand als Zuschlag) oder Beton (Kies als Zuschlag) bezeichnet. Werden reine Zementmischungen ohne grobkörnige Zuschläge verwendet, so spricht man von Zementleim. Erhärtete Portlandzementsysteme (Zementleim, Mörtel und Beton) zeigen im Allgemeinen gute Druckfestigkeit, beispielsweise etwa 45 MPa für Normalbeton [2]. Allerdings erlauben es die geringen Biegezugfestigkeiten von nur etwa 5 MPa nicht tragende Konstruktionen, die auch Zugbelastungen standhalten müssen, aus reinen Portlandzementsystemen (ohne weitere Bewehrung) herzustellen [3, 4]. Die bis heute gängigste Bewehrung für Portlandzement ist Eisen bzw. Stahl, der 1861 erstmals vom Gärtner Joseph Monier für Pflanzkübel aus Zementmörtel verwendet wurde, wodurch er den Verbruch seiner Kübel deutlich reduzieren konnte [5]. Das Prinzip ist simpel: Der erhärtete Portlandzementmörtel nimmt die auftretende Druckbeanspruchung auf, wohingegen das eingebrachte zugfeste Eisengeflecht auftretenden Zug- bzw. Biegezug-Beanspruchungen zu widerstehen vermag (vgl. Tabelle 1-1). Bereits kurze Zeit nach dieser Entdeckung trat der Stahlbeton seinen Siegeszug im modernen Bauwesen an: Schon Ende des 19. Jahrhunderts wurden erste Bauwerke aus Stahlbeton errichtet und spätestens seit Anfang des 20. Jahrhunderts ist er aus dem Bauwesen nicht mehr wegzudenken [6]. Trotz der enormen Vorteile, die der Verbundwerkstoff Stahlbeton bietet, ist er auch mit gravierenden Nachteilen behaftet. Hierzu zählt zum einen das aufwändige Einbringen des

Eisen- bzw. Stahlgeflechts, das bis heute noch vorwiegend in Handarbeit in den Schalungen platziert werden muss. Zum anderen unterliegt der Bewehrungsstahl Korrosion, sobald er in Kontakt mit Luftsauerstoff kommt [7]. Daher wird eine Mindestbetondicke über der Stahlarmierung vorgeschrieben, die den Stahl vor Kontakt mit Luftsauerstoff schützen soll. Auftretende Risse, aber auch die Carbonisierung des Zementsteins, machen es nötig, eine Sanierung von Stahlbetonkonstruktionen in regelmäßigen Abständen durchzuführen, da eine fortschreitende Korrosion der Stahlarmierung die Tragfähigkeit von Stahlbetonkonstruktionen herabsetzt [8]. Obschon Stahlbeton in aller Welt als Baustoff genutzt wird, limitieren die erwähnten Nachteile die architektonische Gestaltung von Stahlbetonkonstruktionen. Folglich ist die Entwicklung neuer, zementbasierter Baustoffe Gegenstand der Forschung, um ausreichende Druck- und Biegezugfestigkeit auch ohne Stahlarmierung realisieren zu können und damit den Weg hin zu neuen gestalterischen Konzepten zu eröffnen.

1.2 Verstärkung von Portlandzementen mit Kurzfasern

Seit im beginnenden 20. Jahrhundert stetig neue Höhenrekorde von Gebäudekonstruktionen aufgestellt wurden [9], wurden im gleichen Zuge Anstrengungen unternommen die Beständigkeit und mechanischen Eigenschaften von Portlandzement-Kompositen weiter zu optimieren. Ein vorläufiger Höhepunkt der Entwicklung stellt der UHPC - Ultra High Performance Concrete (dt. „Hochleistungsbeton“) dar, der in den 1970er Jahren entwickelt wurde. Durch feinvermahlene Zemente, einer bis ins Detail abgestimmten Zusammensetzung der Korngrößen von Zugschlägen und durch neu entwickelte Hochleistungsverflüssiger wurden nun Betone mit extrem hoher Druckfestigkeit bis zu 250 MPa (Tabelle 1-1), etwa die 5-fache Festigkeit von Normalbeton, für den kommerziellen Einsatz verfügbar [10, 11]. Jedoch war es nicht möglich, die Biegezugfestigkeit dieser Hochleistungsbetone im selben Maße wie die Druckfestigkeit zu steigern, wodurch es auch bei UHPC nötig ist, tragende Bauteile zu armieren. Neben Baustahl als Bewehrungsmaterial wurde seit den 1960er Jahren das Zumischen von reißfesten Kurzfasern in die Zementmischung erforscht [12, 13]. Durch eine solche Kurzfaserarmierung eröffnet sich die Möglichkeit, dass übliche Verarbeitungstechniken auf Baustellen kaum abgeändert werden müssten, da die Faser-Zementmasse, wie üblich, mittels Betonmischer auf die Baustelle transportiert und dort in Schalungen gegossen werden könnte. Damit wäre das Einbringen des Armierungsstahlgeflechts nicht mehr oder nur noch in reduziertem Maße nötig, wodurch Kosten eingespart werden könnten. Werden weiterhin Fasern verwendet, die keine Korrosion im Kontakt mit Luftsauerstoff aufweisen, so würde die für eine Stahlarmierung nötige Mindestbetondicke überflüssig werden, wodurch wiederum Kosten eingespart werden könnten.

Tabelle 1-1: Vergleich der Festigkeit von Baustoffen und Hochleistungsfasern

Material	Druckfestigkeit [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Biegezugfestigkeit [MPa]
Normalbeton	45 ^[2]	3 ^[3, 4, 14]	5 ^[3, 4]
Ultra-hochfester Beton	250 ^[11]	8 ^[11]	10 ^[11]
Baustahl	700 ^[15]	500 ^[15]	-
Stahlfasern	-	1.000 ^[14, 16]	-
Glasfasern	-	3.000 ^[14]	-
Aramid-Fasern	-	3.000 ^[14]	-
Kohlenstofffasern	-	4.000 ^[17]	-

Wie Tabelle 1-1 zeigt, besitzen Hochleistungsfasern, wie Stahl-, Glas-, Aramid- oder Kohlenstofffasern, hohe Zugfestigkeiten, die sogar noch deutlich über derer von gewöhnlichem Baustahl liegen. Besonderes Potential bieten hier die Kohlenstofffasern, da sie hervorragende mechanische Eigenschaften und gleichzeitig hohe Korrosionsbeständigkeit besitzen. Durch das Zumischen solcher Fasern in Portlandzemente könnte ein dauerhafter und vor allem biegezugfester Werkstoff geschaffen werden, der den Weg zu einem ökonomischeren Baustoff und neuen Konstruktionsmöglichkeiten für Gebäude des 21. Jahrhundert aufzeigen könnte. So wie im beginnenden 20. Jahrhundert der Stahlbeton das Bauwesen von Grund auf verändert hat, könnte heute, mit Beginn des 21. Jahrhunderts, die Substitution des Baustahls durch zugfeste und korrosionsresistente Hochleistungsfasern die nächste Revolution im Bauwesen einläuten.

1.3 Zielsetzung und Forschungsfragen

Anhand der vorliegenden Arbeit soll geklärt werden, welches Potential Kohlenstoffkurzfasern in zementären Bindemitteln bieten, und ob sie das Potential haben, durch Zumischen dieser Hochleistungsfasern auf eine Stahlbewehrung in tragenden Konstruktionen teilweise oder sogar gänzlich verzichten zu können. Außerdem soll neben den mechanischen Eigenschaften auch die elektrische Leitfähigkeit der Kohlenstofffaser-Zement-Komposite untersucht werden, da Kohlenstofffasern im Vergleich zu zementbasierten Werkstoffen eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit,

1. die optimale Fasergeometrie, Fasereigenschaften (Festigkeit, E-Modul) und Oberflächenchemie für eine maximale Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit zugemischten Kohlenstofffasern (CF) zu untersuchen.
2. Aussagen über die maximal zu erwartenden Biegezugfestigkeiten zu treffen und zu klären, ob es prinzipiell möglich wäre eine Baustahlarmierung durch Kohlenstoffkurzfasern zu substituieren.
3. zu prüfen in welcher Form Portlandzementsysteme mit zugemischten CF in einer baustellentauglichen Verarbeitungstechnologie Einzug in die praktische Anwendung finden könnten.
4. den Einfluss der Fasergeometrie und des Volumengehalts an CF auf die elektrische Leitfähigkeit der Faser-Zementmischung zu prüfen und aufzuzeigen welche Möglichkeiten ein elektrisch leitfähiger zementgebundener Baustoff bietet.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden Herstellung und Eigenschaften von Portlandzement und Kohlenstofffasern vorgestellt. Weiterhin werden der aktuelle Kenntnisstand zu kurzfaserverstärkten Portlandzement-Kompositen erörtert und die bisher untersuchten Konzepte vorgestellt. Außerdem wird ein Ausblick auf hochfeste biomimetische Materialien gegeben, die Anregungen für zukünftige Konzepte für hochfeste Baustoffe (ohne Bewehrungsstahl) geben könnten. Kapitel 3 enthält eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche der Arbeit und stellt die verwendeten Charakterisierungsmethoden vor. In Kapitel 4 und 5 wird das Konzept der homogen dispergierten CF aufgegriffen und der Einfluss der Fasergeometrie, der Fasereigenschaften (Zugfestigkeit, E-Modul) und der Oberflächenchemie der CF auf die Biegezugfestigkeit von Mörtelproben untersucht. Ein völlig neuer Ansatz für kurzfaserverstärkte Portlandzementsysteme wird in Kapitel 6 vorgestellt, indem die Fasern beim Einbringen in Formen in eine Vorzugsorientierung ausgerichtet werden. Aufbauend auf dem Konzept der Faserorientierung greift Kapitel 7 dieses Prinzip auf und stellt ein automatisiertes Verarbeitungsverfahren, den 3D-Druck, vor. Mittels dieser Technik werden erstmals Zementleimproben mit gerichteten CF vollautomatisch hergestellt und mechanisch auf ihre Festigkeit getestet. In Kapitel 8 wird die elektrische Leitfähigkeit von Mörtelproben mit homogen dispergierten CF untersucht und ein intelligentes Heizsystem als praktische Anwen-

derung dieser elektrisch leitfähigen Faser-Zement-Komposite vorgestellt. Da während der Dissertationszeit nicht nur Versuche mit CF in Portlandzementsystem durchgeführt wurden, sondern auch andere Zusätze hinsichtlich ihres Einflusses auf die Biegezugfestigkeit von Mörtelproben untersucht wurden, werden die Ergebnisse dieser Versuchsreihen in Kapitel 9 aufgelistet. Kapitel 10 gibt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sowie einen abschließenden Ausblick in dem Vor- und Nachteile der erarbeiteten Konzepte im Hinblick auf eine praktische Anwendung aufgezeigt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Portlandzement

Portlandzement ist ein anorganisches nichtmetallisches Bindemittel, das nach Zugabe von Wasser hydraulisch erhärtet. Durch das Erhärten des Zements, auch Hydratation genannt, verwandelt sich die zunächst plastische Masse aus Zementleim und Zuschlagstoffen (Sand und/oder Kies) in einen festen Baustoff. Dieser Prozess ermöglicht es beliebige Bauteilgeometrien durch das Gießen der Mörtel-/Betonmasse in vorgefertigte Formen oder Schalungen herzustellen. Die Eigenschaft innerhalb kurzer Zeit durch die einfache Zugabe von Wasser zu erhärten (je nach Zementtyp einige Stunden bis wenige Tage), die hohe Verfügbarkeit und der relativ geringe Preis haben Portlandzement zum weltweit meistgenutzten Baustoff werden lassen.

2.1.1 Herstellung

Ausgangsstoffe für die Herstellung von Portlandzement sind Calciumoxid (CaO), Siliciumdioxid (SiO_2) sowie geringe Mengen Aluminium- (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3). In Form von Kalk- (vorwiegend CaO) und Tonstein (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3) werden diese Ausgangsstoffe bergmännisch gewonnen und anschließend zum sogenannten „Rohmehl“ vermahlen. Nach Vortrocknung wird das Rohmehl in einem Drehrohrföfen bei Temperaturen um $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Sinterung gebrannt, wodurch die Konversion der Ausgangsstoffe zu den sog. Klinkerphasen stattfindet [18]. Die Klinkerphasen stellen die hydraulisch aktiven Bestandteile des Zements dar, die jedoch als grobkörnige Kügelchen direkt nach dem Brennen noch wenig reaktiv mit Wasser sind. Daher wird der Zementklinker aufgemahlen, um die reaktive Oberfläche zu vergrößern. Durch die Mahlfeinheit kann das Abbindeverhalten des Portlandzements gesteuert werden: Fein gemahlene Portlandzemente erhärten schneller und weisen schon nach relativ kurzer Zeit (wenigen Tagen) höhere Festigkeiten als gröber gemahlene Portlandzemente auf. Chemisch betrachtet bestehen die Klinkerphasen vor allem aus Calciumsilicaten und Calciumaluminaten, die Beimengungen von Aluminium-, Eisen- und Magnesiumoxid enthalten [19]. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Klinkerphasen die in Portlandzement enthalten sind. In der Zementchemie sind für die verschiedenen Bestandteile der Klinkerphasen die Abkürzungen „C“ für CaO , „S“ für SiO_2 , „A“ für Al_2O_3 , „F“ für Fe_2O_3 und „H“ für H_2O gebräuchlich [20].

Tabelle 2-1: Übersicht über die wichtigsten Klinkerphasen in Portlandzementen [18]

Klinkerphase	Chemische Formel	Kurzbezeichnung	Gehalt [Gew.-%]
Tricalciumsilicat (Alit)	$3\text{CaO} * \text{SiO}_2$	C_3S	45-80
Dicalciumsilicat (Belit)	$2\text{CaO} * \text{SiO}_2$	C_2S	0-32
Calciumaluminatferrit	$2\text{CaO} * (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$	4-14
Tricalciumaluminat	$3\text{CaO} * \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7-15
Freies Calciumoxid	CaO	-	0,1-3
Freies Magnesiumoxid	MgO	-	0,5-4,5

Hauptbestandteil der Klinkerphasen ist Tricalciumsilicat, das dem Portlandzement damit auch zu großen Teilen seine Eigenschaften verleiht. Fein gemahlene und mit Wasser vermisches C_3S -Pulver erhärtet ähnlich schnell wie der Portlandzement und erreicht hohe mechanische Festigkeit. Im Sinterprozess wird C_3S durch eine Reaktion von Calciumoxid und Siliciumdioxid oberhalb 1.250°C gebildet, wobei auch geringere Anteile Fe, Al und Mg in die Klinkerphase eingebaut werden [21]. Da für die Herstellung von Portlandzement meist geringere Mengen Calciumoxid eingesetzt werden als für die vollständige Überführung von Calciumoxid und Siliciumdioxid zu Tricalciumsilicat nötig wären, entsteht neben C_3S auch C_2A . Das kalkärmere Dicalciumsilicat erhärtet ebenso wie C_3S bei Wasserzugabe, allerdings ist es weit weniger reaktiv. Dennoch tragen die C_2S Hydratphasen zur Festigkeit des Zementsteins maßgeblich bei [18]. Der größte Teil des Eisenoxids ist in der Mischkristallphase Calciumaluminatferrit enthalten, die ebenso einen hohen Anteil Aluminiumoxid enthält. Calciumaluminatferrit trägt zwar mit seiner grauen Farbe vorwiegend zur typischen Farbgebung des Zementpulvers bei, allerdings sind seine Hydratphasen wenig stabil und steuern daher zur Festigkeit des erhärteten Portlandszements nur wenig bei. In Tricalciumaluminat wird das überschüssige Aluminiumoxid eingebaut. Durch C_3A wird vor allem die Frühfestigkeit des Zements beeinflusst, da es rasch mit Wasser reagiert; zur Endfestigkeit trägt es jedoch wenig bei [19, 22]. Zementklinker kann außerdem freies Calcium- und Magnesiumoxid enthalten, die nach Zugabe von Wasser zu Hydroxiden reagieren ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Da diese Hydroxide mehr Raum einnehmen als die Oxide wird dadurch unerwünschtes Kalk- bzw. Magnesiatreiben hervorgerufen. Daher wird bei der Zementherstellung auf einen geringen Gehalt an freiem Calcium- und Magnesiumoxid geachtet [18, 23].

Durch den im Vergleich zu anderen Industriezweigen hohen Anteil am CO_2 -Ausstoß und der damit verbundenen Selbstverpflichtung der Zementindustrie, ihren thermischen Energieverbrauch von 1987 bis zum Jahre 2005 um 20 % zu senken [24], sollte die Entwicklung neuartiger Baustoffe auf Portlandzementbasis auch stets eine Einsparung des Rohstoffs Zement verfolgen. Denn neuartige Portlandzement-Komposite mit erhöhter Festigkeit und Dauerhaftigkeit könnten durch die Einsparung des Baumaterials

Zement im selben Zuge zur Reduzierung des CO₂-Austoßes der Zementindustrie beitragen.

2.1.2 Hydratation

Unter Hydratation des Zements versteht man die Reaktion der Klinkerphasen (vgl. Tabelle 2-1) mit Anmachwasser zu wasserhaltigen Mineralphasen, den sog. Hydratphasen, deren Wachstum die Erhärtung des Zements bewirkt. Der erhärtete Zement wird als Zementstein bezeichnet. Die Klinkerphasen unterscheiden sich sowohl in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser als auch in der Festigkeit, die die gebildeten Hydrate aufweisen. Die wichtigsten Hydratphasen, auf denen auch im Wesentlichen die Festigkeit von erhärtetem Portlandzementen beruht, sind die Calciumsilicathydrate (CSH), die vorwiegend aus den Klinkerbestandteilen C₂S und C₃S gebildet werden. Die Entstehung der CSH-Phasen ist komplex und kann in ihrer Zusammensetzung in weiten Teilen variieren. Allgemein beschreibt die Formel $m\text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung der CSH-Phasen, wobei m das molare Verhältnis von CaO zu SiO₂ und n den Hydratationsgrad angibt [19]. Die nano-skaligen CSH-Kristalle haben eine nadelig-faserige Morphologie, die meist zu größeren leisten- und blättchenförmigen Strukturen zusammengelagert sind [25]. Bei der Bildung der CSH-Phasen aus C₂S und C₃S entsteht ebenfalls Calciumhydroxid (Ca(OH)₂ bzw. CH), das als pseudohexagonale Kristalle aus der Porenwasserlösung ausfällt und ebenfalls einen Hauptbestandteil des erhärtenden Zements darstellt. Weitere Hydratphasen sind dünntafeliges hexagonales Tetracalciumaluminathydrat (C₄AH₁₉) und nadelige Calciumaluminatsulfathydrate, wie Ettringit und Calciummonosulfaluminat [26, 27]. Die eisenhaltige Klinkerphase Calciumaluminatferrit (C₂(A, F)) wird vorwiegend zu Aluminatferrit-Trisulfat (Eisenettringit) und Aluminatferrit-Monosulfat umgesetzt.

In Abbildung 2-1 ist der zeitliche Verlauf der Hydratation der Klinkerphasen gegen den Mengenanteil der entstehenden Hydrat-Phasen aufgetragen und verdeutlicht wie die Festigkeit des erhärteten Baustoffs zustande kommt: Durch die Verfilzung der Kristallnadeln (vor allem CSH), welche den Porenraum der Wasser-Zement-Mischung ausfüllen, erhält der erhärtende Zement seine Festigkeit.

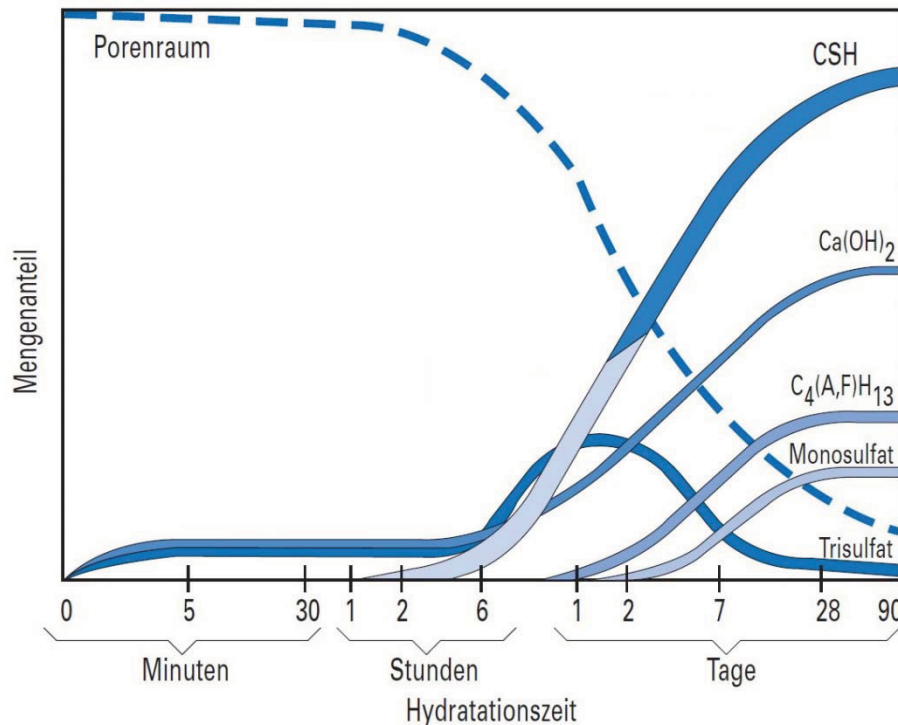


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen bei der Hydratation von Portlandzement (nach Lit. [18]).

Direkt nach der Wasserzugabe setzt die sog. Prä-Induktionsperiode ein, in der sich vor allem Ettringit als kurze, hexagonal säulenförmige Kristalle bildet. Außerdem bilden sich, ausgehend vom Tricalciumsilicat, erste CSH-Kristalle in kolloidaler Form. Diese ersten Hydratationsprodukte können noch nicht den Raum zwischen den Zementpartikeln überbrücken und damit kein festes Gefüge aufbauen [19]. Die Zementpartikel bleiben dadurch noch gegeneinander beweglich und die Konsistenz des Zementleims steift an, erhärtet aber nicht. Nach etwa 4 Stunden setzt die sog. Beschleunigungsperiode ein, in der ein verstärktes Wachstum der CSH-Phasen des Calciumhydroxids und der Ettringit-Kristalle einsetzt. Folglich werden die Räume zwischen den Zementpartikeln immer weiter überbrückt, und es findet eine fortschreitende Verfestigung des Gefüges statt. Diese erste Verfestigung des Zementleims wird als „Erstarren“ bezeichnet, die danach fortschreitende weitere Verfestigung ist als „Erhärten“ definiert [18, 27]. Im folgenden Hydratationsverlauf wird der Porenraum nun immer mehr verringert und das Gefüge verdichtet sich, wodurch auch die Festigkeit des Zementsteins weiter ansteigt. Nach wenigen Tagen besteht das Gefüge nun, neben Calciumsilicathydraten, Calciumhydroxid und Ettringit, auch aus Aluminathydraten und Aluminat(ferrit)sulfathydraten [21].

2.1.3 Gefüge und Festigkeit

Das Mischungsverhältnis von Wasser und Zement wird als Wasserzementwert (w/z-Wert) bezeichnet, der das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Zement angibt. Der w/z-Wert ist maßgebend für den Gefügebau und die Eigenschaften (vor allem der Festigkeit) des Zementsteins [20]. Bei höheren w/z-Werten ist auch die durchschnittliche

Dicke der Wasserschicht zwischen zwei benachbarten Zementkörnern höher, wie in Abbildung 2-2 für verschiedene w/z-Werte dargestellt ist.

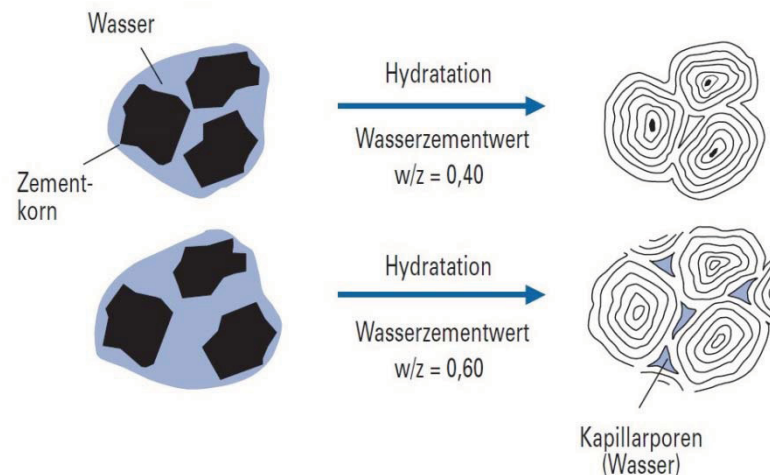


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Bildung von Hydratphasen bei verschiedenen w/z-Werten (nach Lit. [18]).

Die zunächst wassergefüllten Räume zwischen den Klinkerkörnern werden mit fortschreitender Hydratation zunehmend mit Hydratationsprodukten verfüllt. Erst wenn die Poren vollständig gefüllt oder die Klinkerphasen aufgebraucht sind, kommt dieser Prozess zum Stillstand. Bei niedrigem w/z-Wert wird der vorhandene Porenraum nahezu vollständig mit Hydratphasen verfüllt. Wird hingegen zu viel Wasser zugegeben (im Allgemeinen bei w/z-Werten über 0,40), so bleibt der ursprünglich mit Wasser gefüllte Porenraum als Kapillarporensystem zurück. Diese Kapillarporen sind die Ursache dafür, dass sich ein hoher w/z-Wert festigkeitsmindernd auf den Zementstein auswirkt [18]. Ebenso führt eine hohe Kapillarporenporosität (i.d.R. bei w/z-Werten über 0,70) zu einer verringerten Dauerhaftigkeit des Zementsteins, da über Kapillarporen leicht Lösungen und Gase eindringen können, die das Gefüge schädigen. In der Praxis wird meist ein w/z-Wert zwischen 0,40 und 0,70 verwendet, je nachdem welche Konsistenz der Mörtel- bzw. Betonmischung erwünscht ist und welche Ansprüche an Festigkeit und Dauerhaftigkeit nach der Aushärtung gestellt werden. Für w/z-Werte unter 0,40 werden meist Verflüssiger eingesetzt, die die Mörtel-/Betonmischung auch bei niedrigen w/z-Werten (meist 0,25 bis 0,35) fließfähig halten. Neben Kapillarporen mit einer durchschnittlichen Porengröße zwischen 10 nm und 100 µm, besitzt der ausgehärtete Zementstein auch deutlich kleinere Poren, die Durchmesser im Nanometerbereich (0,1 bis 10 nm) aufweisen und „Gelporen“ genannt werden. Gelporen entstehen durch physikalisch gebundenes Anmachwasser, das sog. Gelwasser, das in Gelporen gespeichert wird und damit nicht der Hydratation der Klinkerphasen zur Verfügung steht. Die Gelporenporosität ist weitgehend unabhängig vom w/z-Wert, da stets die gleiche Menge an Anmachwasser in Form von Gelwasser in den Gelporen gebunden wird [18]. Deutlich größere Porendurchmesser weisen hingegen Luft- und Verdichtungsporen auf, die typischerweise beim Mischvorgang (Luftporen) und beim Einbringen der Betonmischung in Schalungen (Verdichtungsporen) entstehen. Luftporen besitzen Porendurchmesser von 1 µm bis 1 mm und Verdichtungsporen sind meist über 1 mm groß.

Aufgrund dieses Porensystems (Gel-, Kapillar-, Luft- und Verdichtungs-poren) weist Zementstein stets eine gewisse Porosität auf, die bei hinreichender Homogenisierung und Verdichtung vor allem von der variierenden Kapillarporosität bei unterschiedlichen w/z-Werten abhängig ist. Für w/z-Werte von 0,2 ist eine Gesamtporosität von etwa 7 %, für 0,35 von 15 % und für 0,6 von 30 % für Beton typisch [28].

Die mechanische Belastbarkeit von zementären Werkstoffen ist von mehreren Faktoren abhängig. Da der Baustoff Beton auf Makroebene einen Verbundwerkstoff, bestehend aus Gesteinskörnung und Zementstein, darstellt, müssen für die mechanische Belastbarkeit beide Bestandteile separat betrachtet werden. Die Kornfestigkeit, die Kornform, die Beschaffenheit der Kornoberfläche sowie die Größenverteilung der Körner (Sieblinie) beeinflussen die Festigkeit des Baustoffs auf Seiten der Gesteinskörnung [18]. Bei der Zementmatrix sind vor allem der Hydratationsgrad und der Porenanteil (Kapillarporen aufgrund hoher w/z-Werte, Luftporen, Verdichtungs-poren) für die mechanische Belastbarkeit des Werkstoffs entscheidend. Außerdem bildet sich zwischen der Gesteinskörnung und dem Zementstein eine Grenzzone aus, deren Beschaffenheit ebenfalls Einfluss auf die Festigkeit des Baustoffs Beton hat und durch Zusätze, wie z. B. Microsilica, optimiert werden kann [19]. Generell zeichnet Werkstoffe auf Basis von Portlandzement eine gute Druckfestigkeit aus: Je nach w/z-Wert, Menge und Art der Zuschläge liegt die Druckfestigkeit von Normalbeton meist zwischen 25 MPa und 60 MPa [2]. Für UHPC-Mischungen wird durch sehr geringe w/z-Werte auch ein sehr geringer Porenanteil erzielt. Ebenso werden hohe Anteile an feinvermahlenden Zementen für hohe Hydrationsraten eingesetzt und feinkörnige Zuschläge mit abgestimmten Sieblinien verwendet, um hohe Packungsdichten zu erreichen. Für solche UHPC-Mischung sind 250 MPa Druckfestigkeit keine Seltenheit [11, 13]. Ein gravierender Nachteil der Portlandzemente als Baustoffe ist jedoch, wie bereits erwähnt, die geringe Zug- bzw. Biegezugfestigkeit, die selbst für hochfeste Zemente mit geringen w/z-Werten meist 10 MPa nicht übersteigt [3, 4, 29]. Dies macht auch für UHPC-Mischungen den Zusatz einer Armierung aus zugfestem Material für tragende Konstruktionen unverzichtbar und limitiert damit die gestalterischen Möglichkeiten bei der Planung von Gebäuden.

2.2 Kohlenstofffasern

Per Definition bezeichnet man Fasern, die einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 92 Gew.-% besitzen und aus einem polymeren Präkursor oder aus Kohlenstoffallotropen Bausteinen hergestellt wurden als Kohlenstofffasern [30]. Eine hohe Zugfestigkeit und ein hoher E-Modul bei gleichzeitig geringer Dichte zeichnen CF besonders für den Einsatz im Leichtbau aus. Ursprünglich aufgrund hoher Preise nur in der Luft- und Raumfahrt und im Rennsport eingesetzt, finden CF im beginnenden 21. Jahrhundert auch Einzug in die Serienproduktion im Automobilsektor oder für Windkraftanlagen. Der großtechnische Einsatz von CF als Armierung für Portlandzementssysteme erscheint derzeit, aufgrund der im Vergleich zu anderen Bewehrungsmaterialien hohen Preise pro kg, unrealistisch, wie Tabelle 2-2 zeigt. Dennoch verspricht die Forschung in diese Richtung hohes Potential, da nach wie vor mit rückläufigen Preisen der CF zu rechnen ist, die Produktionsmengen jährlich gesteigert werden und neuartige Herstellungsmethoden die Preise weiter drücken könnten. Zum anderen mangelt es dem CF-Leichtbaukonzept noch an einer sinnvollen Recyclingmethode. So ist beispielsweise nicht klar, wie die CF-Gewebe in Karosserieteilen aus Automobilen sinnvoll wiederverwertet werden können. Ein interessantes Konzept wäre hier, die CF von der Polymermatrix zu befreien, zu Kurzfasern zu verarbeiten und der Verwendung als Armierung in Baustoffen zuzuführen. Da die Preise für derart rezyklierte CF derzeit schon nahe an die Preise von alkaliresistenten Glasfasern herankommen (vgl. Tabelle 2-2), ist zu erwarten, dass die bisher mit Glasfasern bewehrten Betonbauteile (z.B. Estriche) künftig auch mit einer Armierung aus rezyklierten CF ausgeführt werden könnten. Die sich angleichenden Kosten (pro m³ Baustoff) lassen solche Überlegungen, auch aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften der CF, äußerst attraktiv erscheinen.

Tabelle 2-2: Kostenabschätzung der Bewehrung von 1 m³ Beton mit Baustahl und synthetischen Hochleistungsfasern (Glas- und Kohlenstofffasern).

Material	Preis pro kg [EUR]	Dichte [g/cm ³]	Kosten für die Stahlbewehrung pro m ³ Beton [EUR]	Kosten für 2 Vol.-% Fasern pro m ³ Beton [EUR]
Baustahl	0,4 - 0,6 ^[31, 32]	7,9	50 - 300 ^[33]	-
Glasfasern (alkaliresistent)	3 - 4 ^[34]	2,7	-	ca. 200
Kohlenstofffasern (ab Werk)	15 - 20 ^[35, 36]	1,8	-	ca. 600
Kohlenstofffasern (rezykliert)	7 - 10 ^[36, 37]	1,8	-	ca. 300

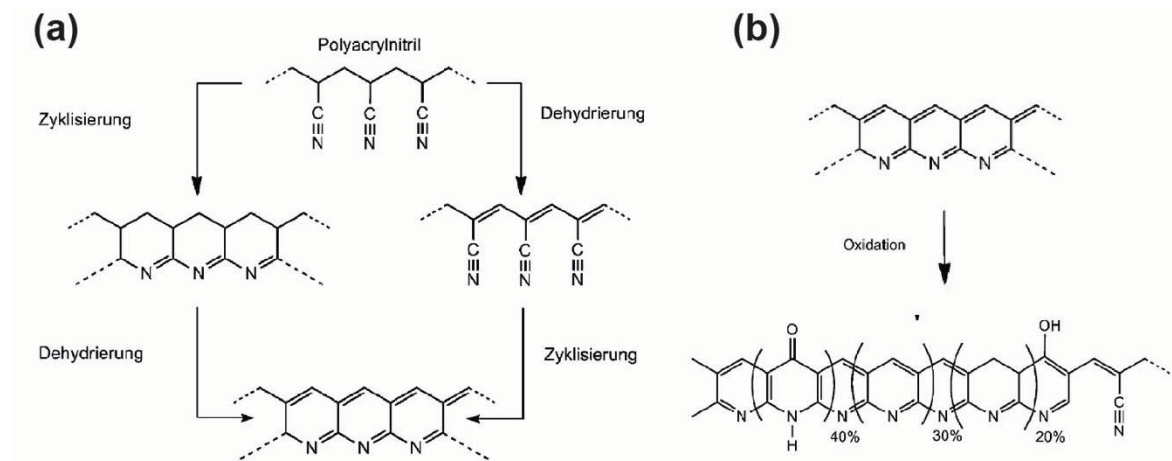
2.2.1 Präkursor-Systeme

Die Herstellung von CF beruht auf der Erhitzung eines Präkursor-Materials unter Sauerstoffausschluss, wodurch der Kohlenstoffanteil durch Pyrolyse erhöht wird bis die resultierende Faser den gewünschten Kohlenstoffgehalt erreicht. Zur Herstellung von CF können unterschiedliche organische Präkursoren verwendet werden. Interessant sind vor allem Materialien, die sich zunächst in eine unschmelzbare Zwischenstufe umwandeln lassen und anschließend unter Formerhalt durch Pyrolyse zur Kohlenstofffaser carbonisiert werden können [30]. Neben Polyacrylnitril (PAN) und Pech (engl. pitch), die vorwiegend in der großtechnischen Fertigung eingesetzt werden, können auch Materialien wie Zellulose und Viskose, Lignin oder Polyethylen eingesetzt werden [38]. Vor allem Bio-Präkursoren wie Zellulose, Viskose oder Lignin rücken derzeit aufgrund ökonomischer und ökologischer Überlegungen in den Fokus der Forschung, besitzen aktuell aber noch keinen Anteil an der industriellen Herstellung. Hingegen sind PAN und Pech über die chemische Industrie in großtechnischem Maßstab verfügbar und werden daher vorrangig als Präkursoren eingesetzt. Aufgrund aufwändiger und teurer Reinigungsschritte, durch die Pech vor der Verarbeitung von Verunreinigungen befreit werden muss, wird mittlerweile hauptsächlich PAN als Ausgangsstoff für CF verwendet [17]. Folglich stellen CF auf PAN-Basis auch den überwiegenden Teil der derzeit am Weltmarkt verfügbaren CF dar. Da in der vorliegenden Arbeit ebenfalls ausschließlich PAN-basierte CF verwendet wurden, soll nachfolgend der Herstellungsprozess von PAN vom Präkursor zur fertigen Kohlenstofffaser detaillierter betrachtet werden.

Zunächst wird aus PAN-Polymer durch ein Spinnverfahren die Präkursor-Faser für die spätere Pyrolyse hergestellt. Im industriellen Maßstab geschieht dies in der Regel mittels Nassspinntechnologie. Dabei wird eine PAN-Polymerlösung durch eine Spinndüse in ein Fällungsbad extrudiert. Im Fällungsbad befindet sich eine Flüssigkeit, mit der das Lösungsmittel der Polymerlösung gut mischbar ist. Das PAN selbst löst sich darin jedoch nicht, wodurch aus der PAN-Polymerlösung im Fällungsbad eine feste Faser entsteht. Die Spinndüsen sind mit einer Vielzahl von Löchern versehen, um eine Vielzahl einzelner PAN-Filamente zeitgleich spinnen zu können. Nach dem Spinnen werden die PAN-Fasern gewaschen, verstreckt, mit einer Beschichtung (Spinnpräparation) versehen, getrocknet, relaxiert und schließlich auf Spulen für die folgende thermische Behandlung gewickelt [17, 39, 40].

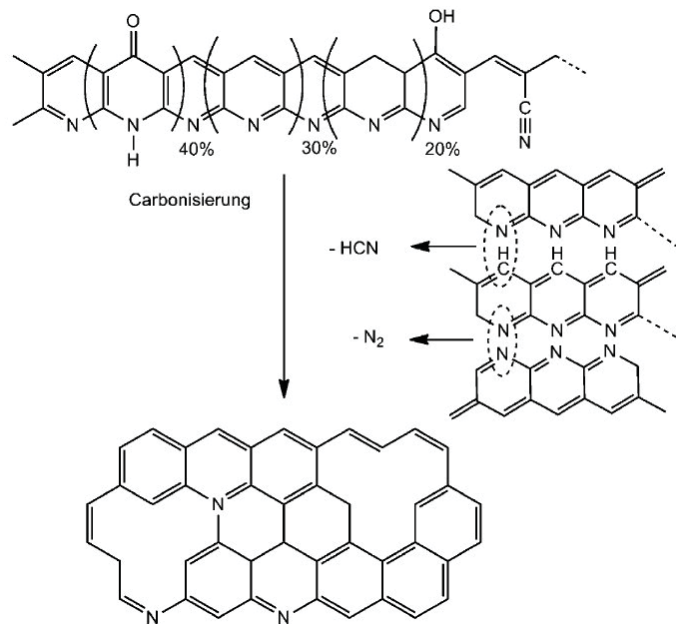
2.2.2 Thermische Behandlung und Weiterverarbeitung

Die thermische Behandlung der PAN-Fasern zu CF kann in drei Schritte gegliedert werden: Oxidation, Carbonisierung und Graphitisierung. Bei der Oxidation werden zunächst die Polymerketten in eine heteroaromatische Struktur überführt, welche strukturell der späteren Kohlenstoffphase ähnelt. Diese Reaktionen werden als „Zyklisierung des PAN“ bezeichnet und resultieren letztlich in N-haltigen Leiterpolymeren [41, 42], wie Schema 2-1a zeigt.



Schema 2-1: (a) Zyklisierung und (b) Oxidation von PAN (nach Lit. [40, 43]).

Außerdem finden in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb von 200 °C thermisch aktivierte Prozesse statt, durch die ein beträchtlicher Umbau der Polymerketten und eine Vernetzung der Ketten durch Sauerstoff bewirkt wird, wie in Schema 2-1b dargestellt ist. Während der Oxidation steigt die Dichte der PAN-basierten Faser von 1,18 auf 1,36 bis 1,38 g/cm³. Nach der Oxidation besteht die Faser aus 62 bis 70 Gew.-% Kohlenstoff, 20 bis 24 Gew.-% Stickstoff, 5 bis 10 Gew.-% Sauerstoff und 2 bis 4 Gew.-% Wasserstoff und ist nun in der Lage hohen Temperaturen, die bei der folgenden Pyrolyse vorliegen, standzuhalten [44]. Die oxidativ stabilisierten Präkursorfasern werden anschließend in Inertgasatmosphäre einer thermischen Pyrolyse unterzogen und dabei in CF umgewandelt. Dieser Produktionsschritt, „Carbonisierung“ genannt, findet bei Temperaturen von 1.200 bis 1.600 °C statt, wobei der Kohlenstoffanteil weiter erhöht wird. Ausgehend von den N-haltigen Leiterpolymeren werden dabei zunächst weitere Vernetzungen ausgebildet und anschließend bei etwa 1.600 °C durch weitere Kondensationsreaktionen eine turbostratische Kohlenstoffphase erzeugt [45-47], wie Schema 2-2 zeigt.



Schema 2-2: Carbonisierung von oxidiertem PAN zur turbostratischen Kohlenstoffphase [43, 45].

Die flüchtigen Bestandteile der Präkursor-Faser werden entfernt und die CF weisen nach der Carbonisierung >98 Gew.-% Kohlenstoff, 1 bis 2 Gew.-% Stickstoff und 0,5 Gew.-% Wasserstoff auf [44]. Die turbostratische Kohlenstoffphase ist bereits gut in Faserrichtung orientiert, verfügt jedoch nach wie vor über viele tetraedrische Kohlenstoffvernetzungen zwischen den graphitartigen Schichten. Die Strukturmerkmale der in Faserrichtung orientierten und noch quervernetzten Basalebenen sind für die typischen hohen Zugfestigkeiten der CF verantwortlich. Um die Anordnung und Orientierung der Basalebenen weiter in Richtung der Faserachse zu verbessern kann die Faser anschließend bei Temperaturen bis 3.000 °C in Inertgasatmosphäre graphitisiert werden. Bei diesen hohen Temperaturen findet eine weitere Ordnung und Orientierung der kleinen turbostratischen Kristallite in Richtung der Faserachse statt. Dies resultiert in hohen E-Modulen der CF, jedoch werden gleichzeitig bei PAN-basierten CF die Zugfestigkeiten erniedrigt [30].

Um die Adhäsion der CF an Matrixharze zu verbessern, wird im letzten Schritt der CF-Produktion eine oxidative Oberflächenbehandlung vorgenommen. Dabei wird mittels elektrochemischer bzw. elektrolytischer Bäder die Oberfläche der CF angeätzt, wodurch die Oberfläche zum einen aufgeraut wird und zum anderen funktionelle Gruppen gebildet werden. Anschließend wird ein Imprägnierauftrag, „Schlichte“ genannt (engl. sizing), je nach späterem Einsatzzweck aus thermoplastischen Harzen, Duroplasten oder wasserbasierten Beschichtungen von 0,5 bis 5 Gew.-% des Fasergewichts auf die CF-Oberfläche aufgebracht [38]. Dies soll die Verarbeitbarkeit der CF zu Geweben durch Erhöhung der Grenzflächenscherfestigkeit zwischen Faser und Matrixharz verbessern und die Faseroberfläche vor mechanischen Beschädigungen schützen. Die fertigen CF werden mit On-line-Wicklern zu größeren Kabeln auf Rohren gesammelt oder in Kartons geschichtet [30].

2.2.3 Struktur und Eigenschaften

Charakteristisch für CF ist eine turbostratische Kohlenstoffstruktur, die aus gekrümmten Kohlenstoffschichten mit mehr oder weniger orientierten und geordneten Kohlenstoffkristalliten besteht. Im Gegensatz zu einer idealen Graphenebene besitzen CF einige Gitterdefekte in Form von Leerstellen, die die maximale Zugfestigkeit der CF beschränken. Dennoch kann durch diese Strukturen entlang der Faserachse eine Übertragung von hoher mechanischer Belastung stattfinden [17, 48]. Außerdem wird durch die Krümmung der Kohlenstoffschichten der Abstand zwischen den einzelnen Schichten, im Vergleich zum Abstand von 0,335 nm in perfektem Graphit, erhöht [17]. Größe und Struktur der turbostratischen Kohlenstoffschichten sind dabei vom Präkursor-Material und der Endtemperatur der Carbonisierung bzw. Graphitisierung abhängig. PAN-basierte CF zeigen auch bei hohen Graphitisierungstemperaturen typischerweise keine Schichtabstände unter 0,344 nm. Außerdem weisen PAN-CF typischerweise eine Kern-Mantel-Struktur auf, mit einem höheren Graphitisierungsgrad an der Faseroberfläche und sich überschneidenden Kohlenstoffstrukturen im Inneren der Faser [30], wie in Abbildung 2-3 dargestellt ist.

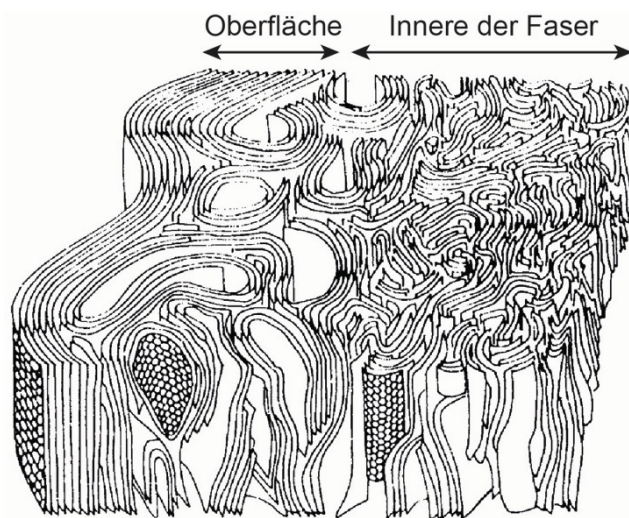


Abbildung 2-3: Mikrostruktur von PAN-basierten CF mit besser graphitisiertem Kohlenstoff an der Oberfläche und sich überschneidenden Kohlenstoffstrukturen im Innern (nach Lit. [30]).

Die Ursache für diese Kern-Mantel-Struktur ist bei PAN-CF schon im Spinnprozess zu finden, da in einem Koagulationsprozess eine Separation der PAN-Polymerhaut stattfindet, die durch einen starken Konzentrationsgradienten zwischen Lösungsmittel und Koagulationsbad hervorgerufen wird. Ebenfalls schon während des Spinnprozesses bilden sich Poren in der Präkursor-Faser, die auch nach der Carbonisierung erhalten bleiben, neben Poren, die aufgrund des Massenverlustes in den Folgeschritten (Stabilisierung, Oxidation, Carbonisierung) entstehen, die die Mikroporosität der CF beeinflussen [40]. Die Mikroporosität von hochfesten CF (engl. high tenacity) ist dabei für die typischen Dichten von 1,75 bis 1,8 g/cm³, im Vergleich zu 2,26 g/cm³ von perfektem Graphit, verantwortlich. Hochmodul CF (engl. high modulus), die über 2.000 °C graphitisiert werden, zeigen hingegen eine höher geordnete Kohlenstoffstruktur, die eine geringere Mikroporosität und damit eine etwas höhere Dichte zur Folge hat. PAN-CF ha-

ben typischerweise einen Durchmesser von 5 bis 7 μm und sind, je nach Fertigungsprozess, mit variierender Zugfestigkeit und E-Modul verfügbar. Hochfeste CF liegen bei Zugfestigkeiten von 4.000 bis 6.000 MPa und einem E-Modul von 200 bis 300 GPa. Hochmodul CF besitzen Zugfestigkeiten von 3.000 bis 4.000 MPa und können ein E-Modul bis zu 600 GPa erreichen [14, 17, 39]. Aufgrund der turbostratischen Kohlenstoffstruktur weisen CF eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit wie Graphit zwischen 10^2 und $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf [38, 49]. Die im Vergleich zu Mörtel/Beton hohe elektrische Leitfähigkeit wird neben den hervorragenden mechanischen Eigenschaften in dieser Arbeit ausgenutzt, um einen elektrisch leitfähigen Verbundwerkstoff aus CF und Portlandzementmörtel herzustellen.

2.3 Eigenschaften kurzfaserverstärkter Portlandzement-Verbundwerkstoffe

Folgendes Kapitel soll einen generellen Überblick über Eigenschaften und bisherige Forschungsergebnisse zu einer Kurzfaserverstärkung von Portlandzementen geben. Ziel der Entwicklung von CF-verstärkten Portlandzementsystemen in dieser Arbeit ist stets die Erhöhung der Biegezugfestigkeit, daher sollen im Folgenden die theoretischen Grundlagen auf dieses Ziel hin fokussiert diskutiert werden.

2.3.1 Bruchverhalten

Portlandzementsysteme brechen ohne Faserzusatz bei Zug- bzw. Biegezugbeanspruchung bei Erreichen der maximalen Zug- bzw. Biegezugfestigkeit praktisch schlagartig. Die Bruchdehnung ist dabei sehr gering und liegt in der Regel unter 0,2 ‰ [14]. Wird nun eine Faserverstärkung in die Portlandzementmischung eingebracht, so muss für eine Vorhersage des Bruchverhaltens zunächst die Bruchdehnung der Verstärkungsfasern betrachtet werden. Ist sie höher als die der Zementmatrix, so wird stets die Matrix selbst reißen, bevor die volle Tragfähigkeit der Fasern erreicht werden kann. Vor der Rissbildung beteiligen sich die Fasern nur entsprechend des Verhältnisses ihrer Dehnsteifigkeit zur Dehnsteifigkeit des Betons an der Übertragung von Zugkräften [50, 51]. Der Beitrag einer solchen Faserbewehrung an einer Steigerung der Biegezugfestigkeit ist sehr gering, da der Fasergehalt aus Gründen der Verarbeitbarkeit und aus Kostengründen meist nur wenige Volumenprozent beträgt. Typische Beispiele hierfür sind Polypropylen- oder Polyacrylnitril-Fasern. Abbildung 2-4 zeigt eine Kraft-Verformungskurve einer solchen unterkritischen Faserbewehrung im Vergleich zu einer unbewehrten Referenz. Die maximale Bruchlast des Prüfkörpers kann im Vergleich zur Referenz nur leicht gesteigert werden. Hingegen zeigt die Faserbewehrung nach der Rissbildung ein signifikantes Nachrissverhalten, da die Fasern auch noch nach der Rissbildung intakt sind. Die Last, die die Probe auch nach dem Versagen der Zementmatrix noch aufnehmen kann, wird dabei als „Nachrissfestigkeit“ bezeichnet [52].

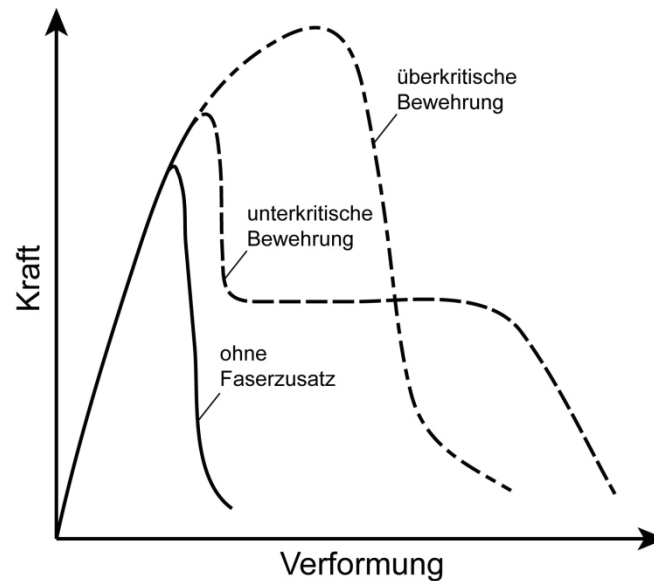


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung von Portlandzementsystemen im Biegezugversuch ohne Faserzusatz, mit einer unterkritischen und einer überkritischen Faserbewehrung (nach Lit. [50, 53, 54]).

Der Zusatz von „Hochmodulfasern“, wie Stahl-, Kohlenstoff-, Korund- oder Siliciumcarbid-Fasern, deren Elastizitätsmodul im Vergleich zur Zementmatrix eine Zehnerpotenz größer ist, bietet daher deutlich größeres Potential für die Erhöhung der Biegezugfestigkeit als Fasern mit geringem E-Modul. Abbildung 2-4 zeigt ebenso eine Kraft-Verformungskurve einer Bewehrung mit Hochmodulfasern. Die Fasern sind hier in der Lage ihre maximale Zugkraft aufzunehmen noch bevor sich Makrorisse im Zementstein bilden, wodurch die Biegezugfestigkeit des Komposits deutlich gesteigert werden kann [13]. Der Werkstoff zeigt in diesem Fall kaum Nachrissverhalten, da Fasern und Zementmatrix praktisch zeitgleich versagen. Dennoch bietet auch eine unterkritische Bewehrung Vorteile in Portlandzementsystemen. Eine größere Zähigkeit und damit verbunden ein größeres Arbeitsvermögen sind hier zu nennen. Denn auch im gerissenen Werkstoff können den Riss kreuzende Fasern Zugkräfte beiderseits der Rissufer übertragen und behindern so die Ausbreitung des Risses. Sie wirken als eine Art Rissbremse, wodurch das Bauteil nicht schlagartig versagt, sondern auch im beschädigten Zustand einem Lasteintrag, zumindest eine gewisse Zeit, standhalten kann.

Neben den mechanischen Eigenschaften ist auch die Geometrie der Faser für das Kraft-Verformungs-Verhalten ausschlaggebend. Wird die Länge der Faser ausreichend lang gewählt, so kann sie bis zu ihrer maximalen Zugfestigkeit beansprucht werden (Abbildung 2-5b). Zu kurze Fasern werden hingegen vor dem Erreichen der maximalen Zugfestigkeit auf einer Seite aus der Matrix herausgezogen, wie Abbildung 2-5a zeigt.

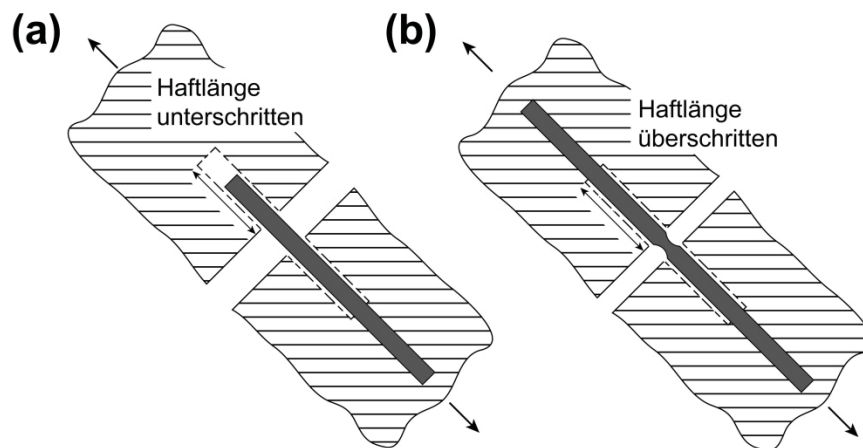


Abbildung 2-5: (a) Verankerungslänge ist geringer als benötigte Haftlänge und (b) Verankerungslänge ist größer als Haftlänge (nach Lit. [50]).

Die Verankerungslänge, die nötig ist, um die Faserbruchlast zu erreichen, wird als Haftlänge l_H bezeichnet. Sie hängt zum einen vom Verbund der Faser zur Matrix und zum anderen vom Durchmesser der Faser (also der für den Haftschluss zur Verfügung stehenden Oberfläche) ab. Folglich ist auch bei Fasern identischen Typs die Haftlänge vom Durchmesser der Faser abhängig. Daher muss bei Fasern mit unterschiedlichem Durchmesser auch die Faserlänge bzw. das Länge-zu-Querschnitt-Verhältnis der Fasern für eine Analyse des Bruchverhaltens betrachtet werden. Bei einer Faserlänge, die der doppelten Haftlänge entspricht, wird bei einem Matrixriss bei genau halber Faserlänge die Zugfestigkeit der Faser gerade voll ausgenutzt. Entsteht der Riss hingegen nicht genau bei halber Faserlänge, so wird das kürzere Ende der Faser aus der Matrix gezogen. Folglich muss die Faserlänge deutlich über der doppelten Haftlänge liegen, wenn auch bei Rissen an einer beliebigen Stelle eine weitgehende Ausnutzung der Zugfestigkeit der Faser erfolgen soll. Statistisch gesehen ist dabei eine Faserlänge von mindestens dem 4fachen Wert der Haftlänge erforderlich, die als kritische Faserlänge bezeichnet wird [50, 51, 55]. Aufgrund relativ großer Durchmesser von Stahlfasern, im Zehntelmillimeter bis Millimeterbereich, würden die Fasern bei kritischer Faserlänge in einer Mörtel- oder Betonmischung kaum verarbeitbar sein. Daher ist man gezwungen, kürzere Fasern zu wählen, deren maximale Zugfestigkeit folglich nicht mehr ausgenutzt werden kann. Bei den sehr viel dünneren Glas-, Basalt- oder Kohlenstofffasern (5 bis 20 μm Durchmesser) können dagegen auch noch Fasern mit überkritischer Länge verarbeitet werden, da die erforderliche Haftlänge entsprechend ihres Durchmessers ebenfalls relativ klein ist. Fasern mit geringerer Bruchdehnung als die Zementmatrix, aber unterkritischer Faserlänge, weisen folglich Charakteristika einer unterkritischen Faserbewehrung auf (vgl. Abbildung 2-4), da die Faser vor der Aufnahme ihrer maximalen Zugkräfte aus der Zementmatrix ausgezogen werden kann [52, 55, 56].

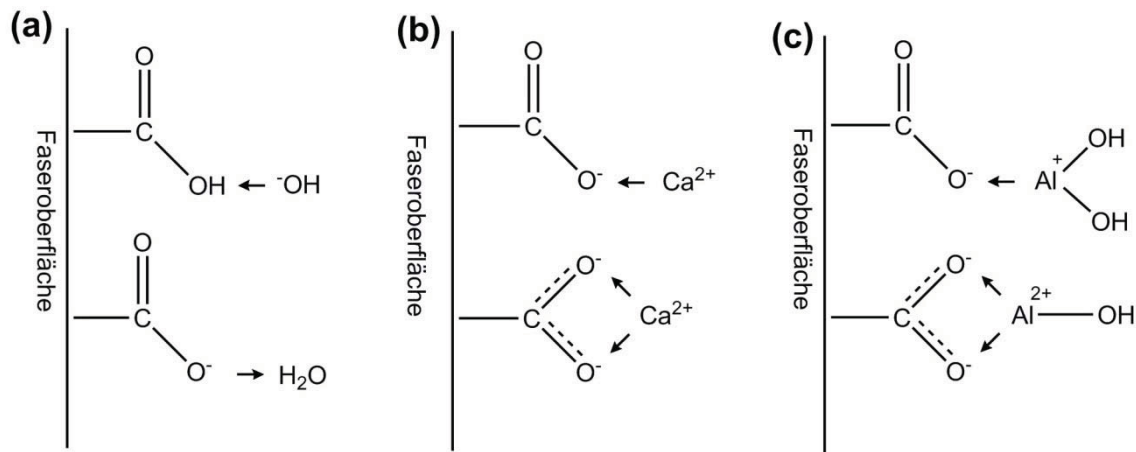
Neben einer kritischen Faserlänge spielt auch der sog. kritische Fasergehalt bei der Charakterisierung von Faserbetonen eine Rolle. Prinzipiell ist ein gewisser Fasergehalt nötig, damit die eingemischten Fasern nicht mehr übertragbare Zugbeanspruchung aufnehmen können, die bei der Makrorissbildung des Betons entstehen. Wird der kriti-

sche Fasergehalt unterschritten, so wird die Biegezugfestigkeit kaum erhöht, und es liegt ein unterbewehrter Werkstoff vor, der Nachrissverhalten zeigt (vgl. Abbildung 2-4). Bei überkritischem Fasergehalt können die Verstärkungsfasern in der Zementmatrix wirksam werden und die Zug- bzw. Biegezugfestigkeit signifikant erhöhen [12, 54]. Der kritische Fasergehalt hängt von der Zugfestigkeit der verwendeten Fasern, dem l/d-Verhältnis der Faser und der verwendeten Mörtel-/Betonmischung ab. Üblicherweise beträgt er für Stahl- oder Glasfasern mit überkritischer Faserlänge 0,2 bis 0,3 Volumenprozent, wenn die Fasern in Beanspruchungsrichtung orientiert sind. Werden Kurzfasern mit unterkritischer Faserlänge verwendet, so ist ein höherer Fasergehalt erforderlich. Ebenso steigt der kritische Fasergehalt an, wenn die Fasern wahllos verteilt sind, da nur ein Teil der Fasern wirksam werden kann. Beispielsweise kann der kritische Fasergehalt für Stahlfasern mit wahlloser Orientierung und unterkritischer Faserlänge bis zu 4 Volumenprozent betragen [50].

2.3.2 Faser-Matrix-Verbund

Der Verbund zwischen Verstärkungsfasern und Zementmatrix beeinflusst maßgeblich die Zug- bzw. Biegezugfestigkeit des Verbundwerkstoffs und ist sowohl von chemischen als auch mechanischen Effekten geprägt. Der mechanische Verbund wird vor allem durch die Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit in Faserlängsrichtung beeinflusst. So wirken sich Vertiefungen im Mikrometer-Bereich, z.B. durch eingebrachte Kerben, oder spezielle Formgebungen der Fasern (beispielsweise Endverankerungen), positiv auf den Haftschluss der Faser zur Zementmatrix aus [13]. Ebenso wird der Verbund der Faser mit der Matrix mechanisch verbessert, wenn bei gleichem Faserdurchmesser die Faserlänge vergrößert wird, da folglich die Verankerungslänge der Faser ebenfalls erhöht wird. Vor allem bei Stahlfasern mit Faserdurchmessern im Millimeter-Bereich beeinflusst der mechanische Verbund das Bruchverhalten maßgeblich [51].

Der chemische Verbund hingegen entsteht durch das Ausbilden chemischer Bindungen zwischen Faseroberfläche und der Zementmatrix. Er ist bei Fasern mit Durchmessern im Mikrometer-Bereich, wie z.B. für Kunststofffasern (Polypropylen-, Polyacrylnitril-, Aramid-Fasern), Glasfasern, Basaltfasern oder auch Kohlenstofffasern von hoher Bedeutung für den Faser-Matrix-Verbund. Für Kohlenstofffasern ist aus der Literatur hinlänglich bekannt, dass eine hydrophile Faseroberfläche den Faser-Matrix-Verbund verbessert und folglich auch eine Steigerung der Biegezugfestigkeit des Faser-Zement-Komposits erzielt werden kann [57, 58]. Eine hydrophile Faseroberfläche kann z.B. mit einer Salpetersäure- [59], Ozon- [60], Sauerstoffplasma- [61] oder einer thermischen Behandlung der CF [58] erreicht werden. Von *Hernandez-Cruz et al.* wird eine Modellreaktion vorgeschlagen in der Carboxylgruppen an der Faseroberfläche im basischen Milieu der Zementmischung deprotoniert werden und eine Anlagerung von Ca^{2+} -Ionen der sich bildenden Hydratphasen stattfindet [57], wie Schema 2-3a,b zeigt.



Schema 2-3: Schematische Darstellungen von attraktiven Wechselwirkungen zwischen (a) deprotonierter Carboxylatgruppen der CF sowie (b) Calcium und (c) Aluminium-Ionen der Hydratphasen (nach Lit. [57, 58]).

Dadurch sollen sich ionische Bindungen zwischen Ca^{2+} -Ionen der CSH bzw. CH-Phasen und der Faseroberfläche ausbilden. Neben Ca^{2+} können auch Aluminium-Ionen und die daraus bestehenden Aluminathydratphasen ionische Bindungen mit Carboxylgruppen auf der Faseroberfläche eingehen, wie *Sugama et al.* vorschlagen [58] (vgl. Schema 2-3c). Essentiell für einen chemischen Faser-Matrix-Verbund ist, dass die Hydratphasen direkt auf der (funktionalisierten) Faseroberfläche aufwachsen können. Daher ist z.B. bei Stahlfasern darauf zu achten, dass Rückstände wie Schmiermittel oder Ölfilme aus der Produktion von der Faser vollständig entfernt werden [51]. Ebenso können sich Oxidschichten auf der Oberfläche von Metallfasern auf den Faser-Matrix-Verbund negativ auswirken. Ähnliche Effekte können bei Beschichtungen, die für die Einbettung der Faser in organische Harze optimiert sind, bei Kohlenstofffasern beobachtet werden. Dabei wirkt sich die Beschichtung der Faser mit Monomeren des Einbettharzes ebenfalls negativ auf den Verbund zur Zementmatrix aus [39]. Hingegen kann der Verbund der Faser zum Zementstein durch eine haftvermittelnde Beschichtung der Fasern ebenso verbessert werden, wie Forschungen zu einer Silan-Beschichtung von CF [62, 63] oder Zellulosefasern zeigen [64].

Neben der Oberflächenchemie der Verstärkungsfaser beeinflussen auch die Zusammensetzung der Zementmischung bzw. die zugesetzten Zuschläge den Faser-Matrix-Verbund. In reinen Portlandzementssystemen ohne weitere Zusätze kommt es prinzipiell zur Ausbildung einer Grenzschicht, die nicht vom Fasermaterial abhängig und daher für alle gängigen Verstärkungsfasertypen in einer ähnlichen Weise beschaffen ist. Dabei bildet sich nahe der Faseroberfläche eine poröse Zone, die aus CSH und CH-Kristallen besteht, wie Abbildung 2-6 zeigt. Erst in einigen Mikrometern Abstand zur Faseroberfläche beginnt die eigentliche dichte und feste Zementmatrix [50, 53, 56, 65, 66].

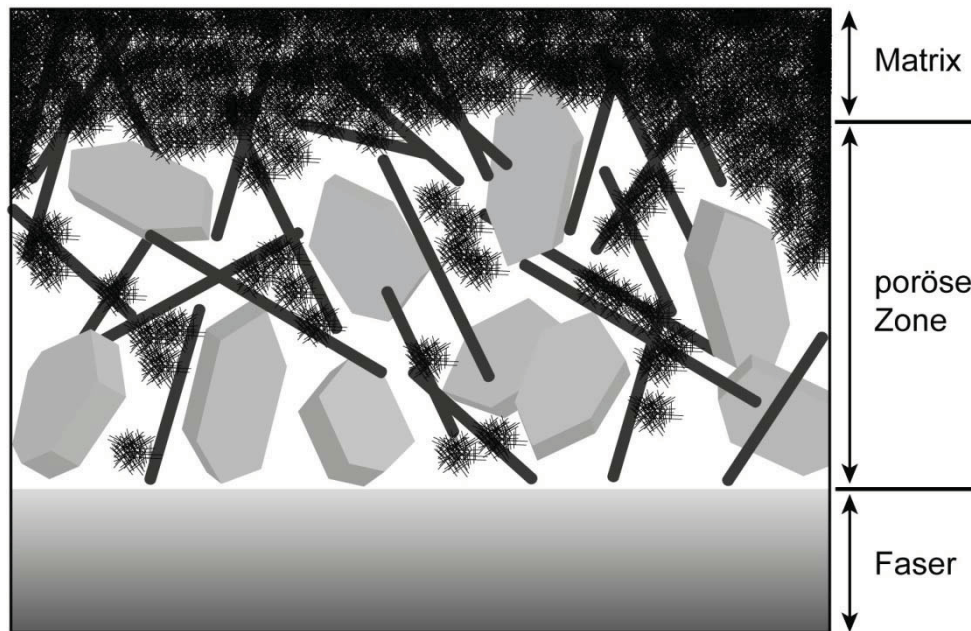


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der porösen Zone aus stängeligen CSH- und tafeligen CH-Kristallen zwischen der Faser Oberfläche und der Zementmatrix (nach Lit. [50, 53]).

Der Bildungsmechanismus der porösen Zone kann durch den „Wand-Effekt“ (engl. wall effect) beschrieben werden, der davon ausgeht, dass die Packungsdichte der Klinkerkörner direkt an der Faser Oberfläche geringer ist als in einigen Mikrometern Abstand [11, 67]. In den vorhandenen großen Hohlräumen kommt es zum einen zum Wachstum von CH-Kristallen, zum anderen können bei der Hydratation des Zements die Hohlräume nicht vollständig mit Hydratphasen verwachsen. Durch die mechanisch wenig stabilen CH-Kristalle und die allgemein hohe Porosität wirkt diese Zone bei mechanischer Belastung wie eine Gleitschicht und setzt den Haftverbund zwischen Faser und Matrix herab [65, 68]. Um den Wand-Effekt zu vermindern, hat sich das Zumischen von Microsilica (Kügelchen amorpher Kieselsäure) in die Zementmischung als günstig erwiesen. Einerseits vermag das extrem feinkörnige Microsilica (Korndurchmesser liegt im unteren Mikrometer- bis Nanometer-Bereich) die Lücken zwischen den Klinkerkörnern aufzufüllen und andererseits kann die amorphe Kieselsäure sich bildendes Calciumhydroxid „abfangen“ und damit zu mechanischen festen CSH-Phasen reagieren [69]. Die damit erzielte Erhöhung der Packungsdichte und Hemmung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bildung verbessert den Faser-Matrix-Verbund signifikant [39, 65, 67, 70]. Der Zusatz von Microsilica hat sich daher als essentiell für faserverstärkte Mörtel und Betone mit erhöhter Biegezugfestigkeit erwiesen, da der Verbundwerkstoff sonst stets innerhalb der porösen Zone versagen würde.

2.3.3 Korrosionsbeständigkeit

Neben den mechanischen Eigenschaften von faserverstärkten Portlandzementsystemen spielt auch die Dauerhaftigkeit der Bewehrungsfasern eine wichtige Rolle, um die Tragfähigkeit von faserverstärkten Konstruktionen auch über lange Zeiträume hinweg sicherzustellen.

Stahlfasern sind prinzipiell, wie auch der Bewehrungsstahl, in Portlandzementen beständig [71]. Da die Fasern allerdings homogen in der Zementmasse verteilt werden, ist es beim Gießen in Schalungen unvermeidbar, dass bei Fasern am Rand der Schalung die Mindestbetondicke unterschritten wird. Es sind dadurch keine statischen Probleme zu erwarten, da nur ein kleiner Teil der Fasern betroffen ist, allerdings werden durch Korrosion der Fasern Wände und Mauern rostbraun verfärbt und Quellungseffekte können zu Abplatzungen führen. Daher werden Stahlfasern meist nur für die Armierung von Böden eingesetzt, über die abschließend eine Deckschicht aus stahlfaserfreiem Mörtel zur Vermeidung von Oberflächenkorrosion aufgebracht wird [50, 51]. Neben Stahlfasern wurden auch früh Glasfasern als Kurzfaserverstärkung für Mörtel und Betone untersucht. Nachteilig hat sich hier jedoch die hydrolytische Zersetzung der Glasfasern im hochalkalischen Beton herausgestellt, wodurch die Zugfestigkeit solcher Komposite schon nach kurzer Zeit deutlich einbricht [72, 73]. Daher sind herkömmliche Silicatgläser, Natron-Kalk-Glas oder Borosilicatglas nur zur Erhöhung der Frühfestigkeit geeignet. Die daraufhin entwickelten Soda-Zirkon-Glasfasern zeigen deutlich verbesserte Alkalibeständigkeit, wobei auch hier Langzeitstudien nahelegen, dass für eine vollständige Dauerhaftigkeit alkaliarme Zemente eingesetzt werden sollten oder die Zementmatrix weitgehend trocken und kühl gehalten werden müsste [74]. Daher erscheint eine Verstärkung auf Glasfaserbasis für tragende Gebäudeteile eher unrealistisch. Kunststofffasern sind in der Regel gegenüber hohen pH-Werten resistent, wie für Polyacrylnitril oder Polypropylen-Fasern nachgewiesen wurde [51]. Allerdings ist z.B. für Polyamid- oder PET-Fasern eine Beständigkeit in Portlandzementssystem nicht gesichert, da diese Fasern von stark alkalischen Lösungen angegriffen werden [51, 75]. Besonderes Potential bezüglich Korrosionsbeständigkeit bieten Kohlenstofffasern, die sich weitgehend inert bei der Anwesenheit von wässrigen Säuren und Laugen verhalten. Dadurch können Kohlenstofffasern auch bei einer Standzeit von mehreren Jahrzehnten in korrosiver Umgebung (z.B. Off-Shore Windanlagen) problemlos eingesetzt werden [13].

2.3.4 Bisherige Forschungsergebnisse

2.3.4.1 Dispergierte Fasern in Zementmischungen

Das Konzept der Kurzfaserbewehrungen in Portlandzementssystemen wurde ursprünglich verfolgt, um aufgrund der dreidimensionalen Faserverteilung einen auf Zugbeanspruchung isotropen Werkstoff zu entwickeln. Im Vergleich zum klassischen Stahlbeton ist dabei der Abtrag von Zugkräften allseitig im Bauteil möglich. Konsequenterweise sollten die Fasern dazu möglichst gleichmäßig verteilt und in alle Raumrichtungen orientiert sein [50]. Ein einfacher Ansatz für eine homogene Verteilung der Fasern ist das Zugabe der Fasern direkt in den Mischer beim Anfertigen der Zementmischung. Dabei kommen meist Vereinzelungsgeräte zum Einsatz, die die Fasern vor der Zugabe zunächst vorvereinzeln. Ebenso sind Zwangsmischer üblich, die eine bessere Verteilung der Fasern als sog. Freifallmischer gewährleisten. Zusätze wie Methylcellu-

lose oder ein erhöhter Feinkorngehalt können eingesetzt werden, um die Mörtel-/Betonmasse anzudicken und damit durch höhere Scherkräfte beim Mischprozess die Faserverteilung positiv zu beeinflussen [76]. Stahlfasern können in der Regel zu beliebigen Zeitpunkten des Mischprozesses zugegeben werden. Glas- oder Kohlenstofffasern sollten hingegen erst zum Ende des Mischprozesses zugesetzt werden, um eine mechanische Beschädigung der Fasern durch Gesteinskörnung oder Mischwerkzeuge möglichst gering zu halten [51]. Das Einmischen und homogene Verteilen der Fasern in der Zementmischung wird im Folgenden als Dispergieren bezeichnet. Die Forschung in diesem Bereich kann bis in die 1960er Jahre zurückverfolgt werden [12].

Für Fasern, deren E-Modul kleiner ist als der E-Modul der Betonmatrix, wie Polypropylen- oder Polyacrylnitril-Fasern, wird durch Dispergieren der Fasern die Biegezugfestigkeit praktisch nicht erhöht [50]. Bei Fasern mit einem höheren E-Modul als der E-Modul der Betonmatrix, wie Stahl- oder Kohlenstofffasern, kann die Biegezugfestigkeit hingegen erhöht werden. Für Stahlfaserbeton sind Steigerungen der Biegezugfestigkeit um 50 % bis 100 % belegt [77, 78]. Für detailliert abgestimmte Mörtelmischungen mit 1 bis 5 Vol.-% CF konnte hingegen eine Steigerung der Biegezugfestigkeit bis zu 500 % experimentell nachgewiesen werden [17]. Die absolute Biegezugfestigkeit konnte für solche Mischungen für hohe Fasergehalte auf bis zu 50 MPa gesteigert werden [39, 79]. Auch wenn die Biegezugfestigkeit der primär zu verbessernde Parameter ist, wird natürlich auch die einaxiale Druckfestigkeit durch Faserzusatz, wenn auch nur geringfügig, beeinflusst. Auch mit Faserzusatz wird die Druckfestigkeit vorwiegend durch die Betonzusammensetzung (Zementtyp, w/z-Wert, Korngröße und -beschaffenheit) bestimmt. Durch Fasern wird der Gehalt an Verdichtungsporen gegenüber faserfreiem Beton leicht erhöht, wodurch die Druckfestigkeit etwas gemindert wird. Allerdings sorgen die Fasern durch eine Behinderung der Rissbildung beim Druckversuch für eine leichte Festigkeitssteigerung, wodurch bei geringen Fasergehalten etwas höhere Druckfestigkeiten für Faserbetone zu erwarten sind. Da es bei sehr hohen Faserkonzentrationen (> 5 Vol.-%) meist zur Nesterbildung und damit zu erhöhter Porosität kommt, ist hier folglich ein Rückgang der Druckfestigkeit zu erwarten [14, 80].

Die bisherige Forschung zeigt, dass eine Kurzfaserverstärkung hohes Potential besitzt die Biegezugfestigkeit von Zement-Kompositen zu steigern. Allerdings sind der erzielbaren Festigkeit Grenzen gesetzt, da bei hohen Fasergehalten die Verarbeitbarkeit der Faser-Zementmasse sinkt und die Porosität steigt. Daher sollte mit dispergierten Kurzfasern 5 Vol.-% Fasergehalt auch aus Kostengründen nicht überschritten werden. Prinzipiell gilt, je weniger Fasern für die nötige Erhöhung der Biegezugfestigkeit eingebracht werden müssen, desto einfacher sollte es sein, in eine praktische und großtechnische Anwendung zu gehen.

2.3.4.2 Extrudierte Faser-Zementmischungen

Neben dem einfachen Dispergieren der Fasern in der Zementmischung wurden Ende der 1990er Jahre Anstrengungen unternommen, die Faser-Zementmasse mittels eines Extruders zu verarbeiten [81]. Ziel war es die Dichte des Werkstoffs zu erhöhen, da

durch eine starke Kompression des Materials beim Extrudieren die Porosität deutlich reduziert werden kann. Ebenso stellte man fest, dass es beim Extrudieren zu einer Ausrichtung der Verstärkungsfasern parallel zur Extrusionsrichtung kommt [82-84]. Für extrudierte Zementleimmischungen mit bis zu 5 Vol.-% Glasfasern konnten dabei bis zu 35 MPa Biegezugfestigkeit erreicht werden [85, 86]. Obschon die Reduzierung der Porosität und eine Orientierung der Verstärkungsfasern großes Potential für biegezugfeste Werkstoffe bietet, ist ein Extrudierverfahren natürlich nur schwerlich mit der Herstellung von komplexeren Bauteilgeometrien vereinbar. Dennoch zeigen die vorgestellten Studien, dass das Orientieren von Kurzfasern in Zementmischungen hohes Potential bietet, da Fasergehalte, bei gleicher zu erwartender Festigkeit, reduziert und damit Kosten gesenkt und die Verarbeitbarkeit erhöht werden könnten. Neben dem Dispergieren von CF soll in dieser Arbeit daher auch ein Konzept zur Orientierung von CF in einer Zementmischung aufgegriffen werden.

2.4 Eigenschaften hochfester Biomaterialien im Vergleich zu Portlandzementsystemen

Neben dem Einbringen von Bewehrungsstahl oder Hochleistungsfasern sollen im folgenden Abschnitt noch weitere Konzepte aufgezeigt werden, die es ermöglichen eine hohe Druck- und Biegezugfestigkeit eines Werkstoffs herzustellen. So attestieren zahllose Studien den in der Natur vorkommenden Verbundwerkstoffen hervorragende mechanische Eigenschaften. Das Knochengewebe (*Substantia corticalis*) der Wirbeltiere besitzt ebenso wie die Schalen von Gastropoden (Perlmutter) eine besonders hohe Festigkeit und Bruchzähigkeit [87]. In Analogie zu Portlandzementsystemen sind diese Materialien zum größten Teil ebenfalls aus anorganischen Mineralphasen aufgebaut [88-90]. Ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften, eine geringe Dichte und ihr Bauprinzip hat Forscher über Dekaden fasziniert [88]. Ziel dieser Arbeit ist zwar nicht die Nachbildung biomimetischer Strukturen, dennoch stellen diese Materialien gewissermaßen Vorbilder dar, die aufzeigen welche strukturellen Eigenschaften zu hohen Festigkeiten führen und wie sich das Bruchverhalten solcher Werkstoffe, im Vergleich zu gewöhnlichen Portlandzement-Kompositen, unterscheidet.

2.4.1 Hierarchischer Aufbau

Im Vergleich zu hydratisiertem Portlandzement, der auf Mikro- und Nanoebene keine geordnete Struktur aufweist (vgl. Abbildung 2-7a), besitzt sowohl Knochengewebe als auch Perlmutter eine wohl definierte Anordnung von Mineralphasen, die durch organischen Klebstoff (z.B. Proteine oder Polysaccharide) in einer hierarchischen Architektur aufgebaut sind [89, 90].

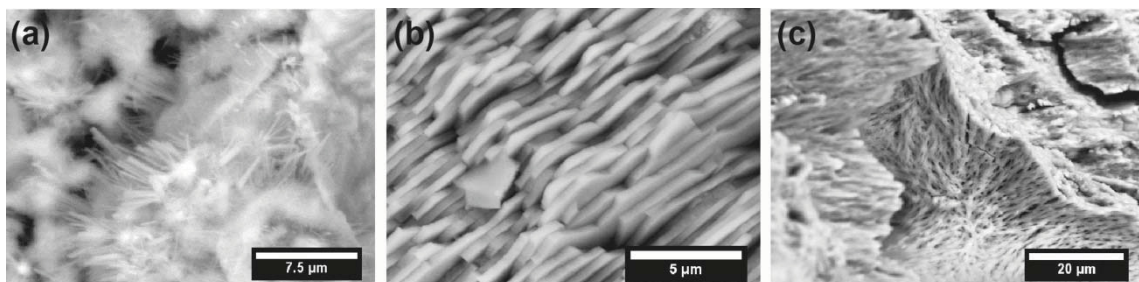


Abbildung 2-7: ESEM-Aufnahmen von (a) hydratisiertem Portlandzement, (b) Perlmutter und (c) Knochengewebe (*Substantia corticalis*).

Perlmutter besteht zu 95 % aus Aragonit-Plättchen (CaCO_3) mit einer durchschnittl. Dicke von 200 bis 900 nm und einer Breite von 5 bis 8 µm, die durch eine 20 bis 40 nm dünne Schicht von organischem Material verklebt werden und damit eine mauerwerkartige Struktur bilden [91, 92], wie in Abbildung 2-7b dargestellt ist. Die Zähigkeit dieses Verbundwerkstoffs ist um zwei Zehnerpotenzen höher als die eines reinen Calciumcarbonat-Kristalls [93]. Das prinzipiell harte Material Aragonit sorgt dabei für die Festigkeit, wobei es sich bei Belastung spröde verhalten und schnell brechen würde. Deshalb sind die einzelnen Mineralplättchen durch Proteine zu einer flexiblen Mauerwerks-Struktur zusammengesetzt, die es den Plättchen ermöglicht, sich in gewissem

Maße bei Belastung gegeneinander zu verschieben und damit den Sprödbbruch zu vermeiden.

Knochen ist im Grunde ein bio-keramischer Komposit, der aus Calciumphosphat, Hydroxylapatit und Biopolymeren (z.B. Kollagen) besteht [89], wie Abbildung 2-7c zeigt. Das Knochengewebe ist aus zwei nano-skaligen Baueinheiten aufgebaut: Einer mineralischen Phase, die vor allem aus Hydroxylapatit-Nanokristallen ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) besteht, und organischen Kollagenfibrillen, die aus Typ-I Kollagen Makromolekülen aufgebaut sind [91, 94]. Die tafeligen Hydroxylapatit-Kristalle (etwa 30 nm breit und 1-4 nm dick) sind rund um die 300 nm langen und 1,5 nm dicken Kollagenfibrillen angeordnet [95]. Die C-Achsen der Hydroxylapatit-Kristalle sind hauptsächlich parallel zu den Kollagenfibrillen orientiert, und die Kristalle selbst sind in periodischem Abstand zueinander versetzt [94]. Diese beiden Nanophasen bauen etwa 95 % des trockenen Knochenmaterials auf [96]. Knochengewebe kann makroskopisch in 2 Typen unterschieden werden: Substantia corticalis und Substantia spongiosa [89]. Die Substantia spongiosa ist aufgrund ihrer schwammartigen Makrostruktur weicher, mechanisch weniger fest, aber auch flexibler als die Substantia corticalis und kommt vor allem im Inneren des Knochens vor. Hingegen baut die Substantia corticalis die äußere Hülle des Knochens auf und zeigt daher hohe mechanische Festigkeit und Bruchzähigkeit, da sie den Knochen vor mechanischer Beschädigung schützen soll.

2.4.2 Vergleich der Bruchmechanik

Neben den bereits besprochenen Portlandzementsystemen (vgl. 2.3) zeigt Abbildung 2-8 ebenso schematisch das Kraft-Verformungsverhalten von hochfesten Biokompositen, wie es für Perlmutter oder die Substantia corticalis typisch ist. Zunächst steigt die Kurve, wie bei Mörtel/Beton, linear an, bis sie - ab einem bestimmten Punkt, an dem sich erste Risse auftun - abknickt. Hier bricht der Werkstoff allerdings nicht, wie es Mörtel/Beton tun würden, sondern widersteht bei fortschreitender Verformung der eingetragenen Last. Derartiges Bruchverhalten wird im Allgemeinen mit dem Begriff „Bruchzähigkeit“ beschrieben. Folglich sind die vorgestellten Biokomposite deutlich bruchzäher im Vergleich zu (faserverstärkten) Portlandzementsystemen.

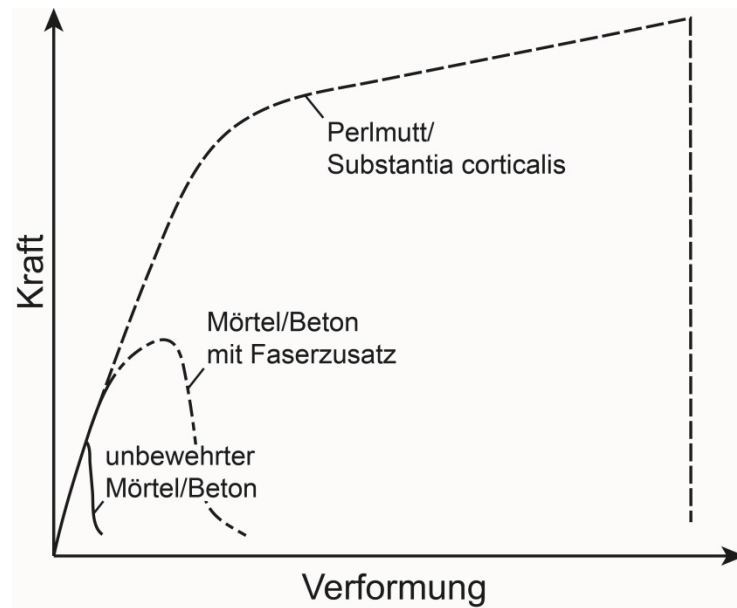


Abbildung 2-8: Schematischer Vergleich des Kraft-Verformung-Verhaltens von Perlmutter, unbewehrtem und kurzfaserbewehrtem Mörtel/Beton im Biegezugversuch (nach Lit. [50, 54, 91, 97]).

Die Prinzipien, die zu bruchzähem Verhalten führen, sind im Grunde immer ähnlich und sollen exemplarisch für Perlmutter und Knochen erläutert werden. Bei beiden Materialien sind dabei Mechanismen auf unterschiedlichen Längenskalen wirksam [91, 97], die letztlich zum beobachteten elastisch-plastischen Deformationsverhalten unter Last führen [98]. Vor allem die Überbrückung von sich bildenden Rissen, aber auch die Ableitung von Kräften, die in den Riss eingetragen werden, in noch intaktes Material sind dabei die treibenden Kräfte, die den vollständigen Bruch bei Überschreiten der Maximalspannung verhindern [93, 99-101]. Vereinfacht gesagt wird dabei ein sich bildender Initialriss in viele kleine Risse aufgeteilt, die parallel zum Initialriss verlaufen. Dieses Bruchverhalten wird generell als „Mehrfachrissbildung“ bezeichnet (engl. multiple cracking bzw. micro-cracking). Dadurch ist es möglich Spannungen aus der Initialrisszone ins umliegende intakte Material abzuleiten [97]. In Abbildung 2-8 kann Mehrfachrissbildung dem Abknicken der Spannungs-Verformungs-Kurve zugeschrieben werden, da anschließend die Verformung (durch sich ausbildende Risse) stark zunimmt. Dennoch ist das Material weiterhin in der Lage der aufgebrachten Last Stand zu halten, was der weiter zunehmenden Spannung entnommen werden kann. Weiter ansteigende Spannung im Biegezugversuch, selbst nach der Ausbildung eines Initialrisses, wird als „Verformungsverhärtung“ (engl. deflection hardening) bezeichnet und zeichnet hochfeste und äußerst bruchzähe Werkstoffe aus [102, 103].

Bei Perlmutter sorgen dabei die beweglichen Aragonit-Plättchen dafür, dass die Ausbreitung von Rissen gehemmt wird und Spannungen von der Rissprozesszone weg ins umliegende Material abgebaut werden [91, 101]. Analog dazu sorgen im Knochengewebe die gegeneinander verschiebbaren Hydroxylapatit-Kristalle und Kollagenfibrillen dafür, dass zum einen die Ausbreitung von Rissen gehemmt wird [104] und Deformationsenergie abgeleitet wird [105]. Diese Kombination aus harten Mineralphasen, die durch organischen Klebstoff dennoch flexibel bleiben, verleihen den Biomaterialien ihr

einzigartiges Bruchverhalten, durch das sie hohe Druck-/Biegezugfestigkeiten (vgl. Tabelle 2-3) und hohe Bruchzähigkeit aufweisen.

Wie schon erläutert wurde und auch in Abbildung 2-8 dargestellt ist, zeigen unbewehrte Portlandzementsysteme Sprödbbruchverhalten im Biegezugversuch, d. h. Kraft und Verformung des Werkstoffs nehmen proportional zu bis die maximale Tragfähigkeit erreicht ist und der Werkstoff versagt [106]. Dabei bildet sich beim Erreichen der maximalen Tragfähigkeit ein Initialriss aus. Da keine Mechanismen vorhanden sind, die eine weitere Vergrößerung des Initialrisses effektiv verhindern würden, versagt das Material nun schlagartig. Wie unter 2.3.1 beschrieben wurde, kann durch Faserzusatz die maximale Biegezugfestigkeit bei überkritischer Faserbewehrung erhöht werden. Durch die zugfesten Fasern können, ähnlich wie bei den vorgestellten Biomaterialien, Spannungen vom Initialriss weggeführt werden, da zahlreiche Sekundärrisse ausgebildet werden. Durch diese Mehrfachrissbildung werden folglich Spannungen aus der Rissprozesszone abgeleitet und damit der Initialriss stabilisiert [102, 107-110]. Das faserverstärkte Material zeigt während des mechanischen Tests zunächst linear-elastische Deformation, die in plastische Deformation übergeht. Hervorgerufen wird dies durch die Ausbildung des Mikrorissnetzwerks (vgl. Abbildung 2-8). Prinzipiell geht plastische Deformation im Biegezugversuch mit der Absorption von Verformungsenergie einher, die dem Material dadurch eine höhere Festigkeit und Bruchzähigkeit verleiht [111]. Auch Verformungsverhärtung ist für hochfeste Portlandzementverbundwerkstoffe aus der Literatur bekannt, die zu einer ähnlichen Spannungs-Verformungs-Kurve im (Biege-)Zug-Versuch führt, wie für Biokomposite (vgl. Abbildung 2-8) bereits vorgestellt wurde [102, 103, 107, 108, 112, 113].

Vergleicht man allerdings die bis zu 200 MPa betragende Biegezugfestigkeit (Tabelle 2-3), die für Perlmutter oder die Substantia corticalis des Knochengewebes belegt sind, mit den max. dokumentierten 50 MPa von faserverstärkten Portlandzementsystemen, so wird deutlich, dass die beschriebenen Mechanismen bei Biokompositen deutlich effizienter wirksam werden [87, 114, 115]. Dies zeigt aber weiterhin, dass für die Erhöhung der Biegezugfestigkeiten von faserverstärkten Portlandzementen sicherlich auch zukünftig noch Optimierungspotential gegeben sein dürfte.

Tabelle 2-3: Vergleich der Festigkeiten von Portlandzementsystemen mit hochfesten Biomaterialien

Material	Druckfestigkeit [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Biegezugfestigkeit [MPa]
Normalbeton	45 ^[2]	2 ^[3, 4]	5 ^[3, 4]
ultra-hochfester Beton	250 ^[11]	8 ^[11]	10 ^[11]
Hochfeste Faserbetone	150 ^[13]	20 ^[107]	50 ^[13]
Perlmutter	500 ^[89, 101]	100 ^[101]	200 ^[87]
Knochengewebe (Substantia corticalis)	150 ^[114]	100 ^[115]	150 ^[114, 115]

2.4.3 Biomimetische Ansätze zur Herstellung von hochfesten Materialien

Obschon die vorgestellten Biomaterialien hohe Festigkeit bei gleichzeitiger Ressourceneffizienz aufweisen, sind sie natürlich nicht ohne weiteres für eine praktische Anwendung als Baustoffe geeignet. Allein die äußerst langsamen Wachstumsraten lassen einen kommerziellen Einsatz schon illusorisch erscheinen, einmal ganz abgesehen von der Tatsache, dass es mittels derzeitiger Baustellentechnologie unmöglich erscheint den hierarchischen Aufbau zu kopieren. Prinzipiell wurden in dieser Richtung Konzepte entwickelt, die den Aufbau von hierarchischen Materialien zu kopieren vermögen [116-118]. Hier wäre z.B. der kolloidale Aufbau mehrlagiger Beschichtungen [119, 120], das selbstgesteuerte Wachstum von Mineralphasen aus wässrigen Lösungen [121] oder das sog. „Freeze Casting“-Verfahren zu nennen. Beim Freeze Casting wird beispielsweise eine mauerwerksartige Al_2O_3 -Keramik erzeugt, indem ein vorstrukturiertes Templat aus PMMA-Polymer mit der einer Aluminiumoxidsuspension infiltriert und anschließend erhitzt wird. Die Vorstrukturierung des Templats wird durch die Sublimierung von Eiskristallen erzeugt und erlaubt es, einen perlmuttartigen Schichtaufbau herzustellen [122]. Diese neuen Materialien mit hierarchischer Strukturierung im Mikrometerbereich weisen, wie ihre Vorbilder aus der Natur, eine hohe Biegezugfestigkeit von bis zu 200 MPa auf, sind aufgrund ihres aufwändigen Herstellungsverfahrens aber leider nur im Gramm-Maßstab zugänglich und entsprechend teuer [123]. Dennoch zeigt die Forschung in dieser Richtung, dass auch ohne Stahlbewehrung hochfeste und bruchzähe anorganische Kompositmaterialien in einem (im weiteren Sinne) Gießverfahren hergestellt werden können.

3 Experimentaltteil

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Kohlenstofffasern

Für die Versuche im Rahmen dieser Dissertation kamen zum einen vom Hersteller auf eine definierte Länge geschnittene CF zum Einsatz, deren Eigenschaften und die jeweiligen Bezugsquellen in Tabelle 3-1 aufgelistet sind.

Tabelle 3-1: Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffschnittfasern

Faser	Durchmesser [μm]	Dichte [g/cm ³]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Schnittlänge [mm]	Bezugs- quelle
HT C261	7	1,76	3950	230	0,2	Toho Tenax
HT C261	7	1,76	3950	230	3	Toho Tenax
HT C261	7	1,76	3950	230	6	Toho Tenax
C-106T	18	1,63	670	30	6	Kureha
CF-07-TDS	7	1,7-2,0	3500	230	0,7	Procotex
CF-10-TDS	7	1,7-2,0	3500	230	1,0	Procotex

Zum anderen wurden Fasern mit einer Hebelschneidemaschine auf eine definierte Länge geschnitten, um auch Faserlängen testen zu können, die nicht kommerziell erhältlich sind. Ebenso sollten CF-Typen getestet werden, die im Handel nicht in Form von Schnitffasern bezogen werden konnten. Eigenschaften und Bezugsquellen dieser Fasern sind Tabelle 3-2 zu entnehmen.

Tabelle 3-2: Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffendlosfasern (auf Rovings)

Faser	Durchmesser [μm]	Dichte [g/cm ³]	Zugfestig- keit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bezugs- quelle
Tenax-E STS40	7	1,77	4000	240	Toho Tenax
Tenax-J UMS40	4,8	1,79	4600	395	Toho Tenax
Tenax-E IMS65	5	1,78	6000	290	Toho Tenax
Kreca KCF-100T	18	1,63	670	30	Kureha
Torayca M60J	5	1,93	3800	590	Toray

3.1.2 Chemikalien

In Tabelle 3-3 sind die verwendeten Chemikalien, die zur Synthese der Beschichtung auf CF verwendet wurden, zusammengefasst. Zur Faser-Beschichtung kam neben 1 M Schwefelsäure auch 2 M Salzsäure zum Einsatz, die aus 96 %iger Schwefelsäure bzw. 32 %iger Salzsäure unmittelbar vor der Synthese hergestellt wurden.

Tabelle 3-3: Verwendete Chemikalien zur Synthese von Beschichtung auf CF

Chemikalie	Qualität	Hersteller
3-Aminobenzoessäure	98+ %	Alfa Aesar
3-Amino-Benzolsulfonsäure	98 %	Alfa Aesar
Ammoniak	25 % in H ₂ O	VWR
Anilin	z.S.	Merck
Ammoniumperoxodisulfat	98 %	Sigma-Aldrich
Carboxyethylsilantriol (Natriumsalz)	25 % in H ₂ O	abcr
Ethanol	96 %	VWR
Natriumsilicatlösung	26,5 % SiO ₂	Sigma-Aldrich
Salzsäure, 32 %ig	technisch	VWR
Schwefelsäure, 96 %ig	technisch	VWR
Tetraethylorthosilicat	z.S.	Merck

Demineralisiertes Wasser (Demin. H₂O) wurde mittels eines Miele G7895 Aqua Purifiers mit einer Miele E310 Patrone hergestellt. Die Restleitfähigkeit betrug dabei typischerweise 1 µS/cm und maximal 10 µS/cm.

3.1.3 Zementmischungen

Für die Zementproben wurde Portland CEM I 52,5 R Zement (Schwenk Zement KG), Gebenbacher Sand (kurz: Geba-Sand), Microsilica (Elkem Microsil), Glenium ACE 430 Fließmittel (BASF) und Pantarhol 85 Verzögerer (Pferrer) verwendet. Für Versuche mit dispergierten CF wurde eine Mörtelmischung mit 45 % Zement, 40 % Sand und 15 % Microsilica gewählt. Der w/z-Wert betrug 0,35 mit eingerechnetem Fließmittel. Diese Mischung wird im Rahmen dieser Arbeit als „Mörtelmischung für dispergierte CF“ bezeichnet. Die Untersuchungen zu gerichteten CF wurden mit einer Mischung aus 75 % Zement und 25 % Microsilica bei einem w/z-Wert von 0,3 (inkl. Fließmittel) durchgeführt. Auf das Zumischen von Zuschlägen wie Sand wurde verzichtet, da diese Zuschläge zu einem häufigen Verstopfen der Düse neigen. Die Mischung wird nachfolgend als „Zementleimmischung für gerichtete CF“ bezeichnet und wurde mit der zusätzlichen Zugabe des Verzögerers Pantarhol 85 (0,6 Gew.-% des Zements) mit gleicher Zusammensetzung für den 3D-Druck verwendet. Für die Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit wurde der Microsilicagehalt im Vergleich zur „Mörtelmischung für dispergierte CF“ reduziert, da diese Mischung näher an eine Zusammensetzung

von Zementestrichen angelehnt werden sollte. Zum Einsatz kam eine Mischung aus 50 % Zement, 40 % Sand und 10 % Microsilica bei einem w/z-Wert von 0,35 (inkl. Fließmittel). Diese Mischung wird als „Mörtelmischung zur Leitfähigkeitsmessung“ bezeichnet. Die genaue Zusammensetzung der angefertigten Zementleim- und Mörtelmischungen ist Tabelle 3-4 zu entnehmen. Die CF wurden abgewogen und den fertig angerührten Zementmischungen anschließend zugemischt. Einer Mörtel- bzw. Zementleimmenge von 100 g wurden 0,82 g CF für 1 Vol.-% zugegeben und höhere Fasergehalte entsprechend linear hochskaliert. Folglich entspricht 1 Vol.-% CF einem Fasergehalt von 0,82 Gew.-%, 2 Vol.-% CF einem Fasergehalt von 1,64 Gew.-% und 3 Vol.-% CF einem Fasergehalt von 2,46 Gew.-%.

Die Verwendung von Zement mit hoher Mahlfineinheit (CEM I 52,5 R) und Microsilica soll zum einen die Faserdispersion verbessern, um Nesterbildung zu vermeiden [76], und zum anderen das Ausschalen aller angefertigten Proben nach 24 h sicherstellen, da der verwendete Zement rasch hydratisiert. So konnte der Prüfkörperverbrauch beim Ausschalen auf ein Minimum reduziert werden. Ebenso soll das zugemischte Microsilica die Anbindung der CF an die Zementmatrix verbessern (vgl. 2.3.2).

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der verwendeten Faserzementmischungen

Material	Mörtelmischung für dispergierte CF [Gew.-%]	Zementleimmischung für gerichtete CF und 3D-Druck [Gew.-%]	Mörtelmischung für Leitfähigkeitsmessung [Gew.-%]
CEM I 52,5 R	38,0	61,0	42,0
Sand	35,0	-	34,0
Microsilica	13,0	21,0	7,5
Demin. H ₂ O	12,5	15,0	14,0
Fließmittel (ACE 430)	1,5	3,0	1,0

3.2 Methoden der Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern

3.2.1 Thermische Behandlung

3.2.1.1 Entfernen der Schlichte durch N₂-Behandlung

Kohlenstofffasern werden bei der Fertigung mit einer Schlichte (engl. sizing) also einer Imprägnierflüssigkeit überzogen, um die Faser geschmeidiger und widerstandsfähiger gegen mechanische Belastung zu machen (vgl. 2.2.2). Zwar kann die Schlichte durch Waschen von der Faseroberfläche entfernt werden [124], allerdings geht ein Waschen

stets mit Arbeitsaufwand und Lösemittelverbrauch einher. Daher wurde, um Referenzfasern ohne Schlichte zu erhalten, die Schlichte größerer Fasermengen ($> 10\text{ g}$) thermisch entfernt, indem die Fasern in einem Nabertherm N 7/H Röhrenofen mit einer Heizrate von $200\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ unter Stickstoff (90 ml/min Durchfluss) auf $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wurden (vgl. Tabelle 5-2). Ein weiterer Vorteil der thermischen Entschlichtung ist, dass die Fasern nicht bewegt werden und so die Bildung von Fasernestern bzw. -knäueln ausgeschlossen wird. Derartige Faseragglomerationen wirken sich beim späteren Einrühren in eine Zementmischung negativ auf die Vereinzelung der Fasern aus.

3.2.1.2 Oxidation der Faseroberfläche

Die thermische Behandlung der CF wurde in einem Nabertherm N 7/H Röhrenofen mit einer Heizrate von $200\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ auf die gewünschte Temperatur durchgeführt. Der Ofen wurde bei der gewünschten Endtemperatur 2 Stunden gehalten und anschließend ausgeschaltet. Um eine oxidative Atmosphäre im Ofen zu gewährleisten, wurde der Ofen mit synthetischer Luft (Gemisch aus $80\text{ }\%$ N_2 und $20\text{ }\%$ O_2) mit einem Durchfluss von 90 ml/min gespült. Nach Abkühlen auf RT wurden die CF aus dem Ofen entnommen. Die detaillierten Reaktionsbedingungen sind der zugehörigen Tabelle 5-2 zu entnehmen. Einige Versuche zur oxidativen Behandlung der CF, das Anfertigen der Mörtelproben und Durchführen der mechanischen Testreihen, erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Matthias Hämmer.

3.2.2 Plasmabehandlung

Für die Plasmabehandlung kam eine Plasma-Anlage Modell Femto der Fa. Diener Electronic GmbH zusammen mit einer Vakuumpumpe Trivac D 16 BCS mit CFS Filter der Fa. Oerlikon Leybold zum Einsatz. Der Gasdruck wurde bei allen Versuchen auf $0,5\text{ mbar}$ in der 2 l fassenden Kammer eingestellt und die Leistung des Mikrowellengenerators bei einer Frequenz von $13,56\text{ MHz}$ zwischen 50 , 150 und 300 W variiert. Die detaillierten Behandlungscharakteristika der verschiedenen Faserproben sind in der zugehörigen Tabelle 5-5 gelistet. Neben dem direkten Einmischen von plasmabehandelten Fasern wurden ebenso für die Versuche mit PANI-Beschichtungs-CF eingesetzt, die zuvor mit NH_3 -Plasma behandelt wurden (vgl. 3.2.4). Teile der Faserbehandlung, sowie das Durchführen einiger mechanischer Testreihen erfolgten im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Matthias Hämmer.

3.2.3 Beschichtungen auf Silicat-Basis

Die durchgeführten Silicat-Beschichtungen der CF erfolgten nasschemisch. Folglich mussten die CF gleichmäßig in der Reaktionslösung verteilt werden, um eine frei zugängliche Faseroberfläche für die Beschichtungsreaktion zu gewährleisten. Obschon bei den Versuchen nur eine geringe Menge an CF (meist 1 g) beschichtet wurde, war dazu eine vergleichsweise hohe Menge an Reaktionslösung erforderlich (ca. 250 ml Flüssigkeit), um alle CF vollständig in die Reaktionslösung einbringen zu können. Daher musste der Reaktionslösung auch eine relativ hohe Menge an Präkursor zugege-

ben werden, um aufgrund geringer Konzentrationen die Reaktionszeiten nicht unnötig hinauszuzögern.

3.2.3.1 Tetraethylorthosilicat

Um eine Beschichtung auf der Basis von Siliciumdioxid auf der CF Oberfläche zu erzeugen fand Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Silicat-Präkursor Verwendung. Eine vergleichbare Behandlung wird in der Literatur für Fe_2O_3 -Partikel in einer ammoniakalischen EthanolLösung beschrieben [125]. Für die nasschemische Beschichtung kamen oxidativ bei 425 °C im Ofen behandelte CF zum Einsatz, wie sie unter 3.2.1.2 hergestellt wurden. Die Fasern wurden in einer Reaktionslösung aus TEOS, Ethanol und 25 %ige NH_3 -Lsg. als Katalysator gerührt und erhitzt. Nach der Behandlung, die je nach Faserprobe zwischen 1 und 114 Stunden dauerte, wurden die Fasern mittels eines Büchnertrichters abfiltriert, mit Ethanol gewaschen, mindestens zweimal in Ethanol im Ultraschallbad für zwei Minuten gereinigt und erneut auf dem Büchnertrichter gewaschen. Anschließend wurden die Fasern in einen Trockenschrank überführt und bei 65 °C 24 Stunden getrocknet. Die detaillierten Konzentrationen der Edukte und Reaktionsparameter sind Tabelle 3-5 zu entnehmen. Teile der Oberflächenbehandlung der CF sowie das Anfertigen einiger Proben und das Durchführen der mechanischen Testreihen, erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Matthias Hämmer.

Tabelle 3-5: Eingesetzte Stoffmengen an CF und TEOS, sowie Reaktionsbedingungen für die TEOS-Beschichtung der CF

Probe	TEOS [g]	EtOH [g]	CF [g]	NH_3 -Lsg. [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-TEOS-60-1	74	52	1	1	60	1
CF-TEOS-60-3	74	52	1	1	60	3
CF-TEOS-RT-24	74	52	1	1	RT	24
CF-TEOS-RT-114	74	52	1	1	RT	114

3.2.3.2 Natriumsilicat

Da TEOS ein vergleichsweise hochpreisiger Präkursor für eine einfache Beschichtung der Faseroberfläche mit einem Silicat-Mantel ist, wurde neben TEOS ebenso Natriumsilicat (NaSi) verwendet. Auch hier kamen bei 425 °C im Ofen oxidierte Fasern zum Einsatz, die in einer Reaktionslösung aus Natriumsilicat, demin. H_2O und 2 M Salzsäure als Katalysator gerührt wurden. Die genauen Konzentrationen der Edukte sind Tabelle 3-6 zu entnehmen. Nach einer 48-stündigen Reaktionsdauer wurden die Fasern auf einem Büchnertrichter mit demin. H_2O gewaschen, zweimal in demin. H_2O im Ultraschallbad für zwei Minuten gereinigt und erneut in den Büchnertrichter überführt und gewaschen. Anschließend wurden die Fasern in einen Trockenschrank überführt und bei 65 °C 24 Stunden getrocknet.

Tabelle 3-6: Eingesetzte Stoffmengen an CF und NaSi, sowie Reaktionsbedingungen für die NaSi-Beschichtung der CF

Probe	NaSi [g]	H ₂ O [g]	CF [g]	2 M HCl [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-NaSi-RT-48	20,0	150,0	1,0	50,0	RT	48

3.2.3.3 Silan

Bei der thermischen Behandlung zeigte sich, dass eine hydrophile Faseroberfläche eine gute Anbindung der Faser an die Zementmatrix ermöglicht. Daher wurde als dritter Präkursor für einen Silicat-Mantel ein Silan mit Carboxylfunktion, das Natriumsalz des Carboxyethylsilantriols, eingesetzt. Thermisch bei 425 °C oxidierte CF wurden in einer Reaktionslösung aus Carboxyethylsilantriol (CEST) und demin. H₂O bei 60 °C 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden die Fasern mit Hilfe eines Büchnertrichters aus der Reaktionslösung entfernt, zweimal mit demin. H₂O gewaschen und 24 Stunden bei 65 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Reaktionsbedingungen sind Tabelle 3-7 zu entnehmen.

Tabelle 3-7: Eingesetzte Stoffmengen an CF und CEST, sowie Reaktionsbedingungen für die CEST-Beschichtung der CF

Probe	CEST [g]	demin. H ₂ O [g]	CF [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-CEST-RT-2	5,0	200,0	1,0	60	2

3.2.4 Organische Beschichtung auf Polyanilin-Basis

Ebenso wie die Silicat-Beschichtungen (vgl. 3.2.3) wurden auch die Polyanilinbeschichtungen nasschemisch durchgeführt. Auch hier mussten daher, obgleich nur eine geringe Menge an CF (meist 1 g) beschichtet wurde, eine vergleichsweise hohe Menge an Reaktionslösung verwendet werden, damit alle CF vollständig von der Reaktionslösung bedeckt wurden.

3.2.4.1 Polyanilin

Für das Beschichten von Kohlenstofffasern mit Polyanilin wurde eine nasschemische Faserbehandlung durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren an ein Beispiel aus der Literatur angelehnt [126] und sind in Tabelle 3-8 zusammengefasst. Zur Verwendung kamen, wie in der Literatur beschrieben, im NH₃-Plasma funktionalisierte Fasern. Im Reaktionsgefäß wurde Anilin und die CF in wässriger Lösung (500 ml) vorgelegt und auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 500 ml einer, eben-

falls auf 0 °C gekühlt, 1 M Schwefelsäure zugegeben, in der die entsprechende Menge Ammoniumperoxodisulfat (APS) gelöst war. Das Verhältnis Anilin zu APS betrug stets 4:1. Durch Zugabe der schwefelsauren APS-Lösung wurde die Reaktion gestartet und über 24 h auf 0 °C gehalten, wobei mit einem Schwenktisch, Orbital Shaker Advanced 3500 der Fa. VWR, dafür gesorgt wurde, dass sich die CF nicht am Boden des Reaktionsgefäßes absetzen. Nach Abschluss der Reaktion wurden die CF vom nun grün gefärbten Reaktionsgemisch mittels eines Büchnertrichter getrennt. Die Fasern wurden mit demin. H₂O gewaschen, 2 Minuten in demin. H₂O im Ultraschallbad gereinigt und wiederum im Büchnertrichter gewaschen. Die Prozedur wurde fünfmal wiederholt und anschließend wurden die CF bei 65 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Beschichten der CF mit PANI-Beschichtung erfolgte, ebenso wie die Durchführung der mechanischen Testreihen, im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Matthias Hämmer.

Tabelle 3-8: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin und APS sowie Reaktionsbedingungen für die PANI-Beschichtung von CF

Probe	Anilin [g]	APS [g]	CF [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-PANI-1	6,0	3,4	1,0	0	24
CF-PANI-2	1,5	0,9	1,0	0	24
CF-PANI-3	12,0	6,8	1,0	0	24

3.2.4.2 Sulfoniertes Polyanilin

Um die Hydrophilie der Faseroberfläche bei einer PANI-Beschichtung zu erhöhen, wurde als Co-Polymer zum Anilin 3-Amino-Benzolsulfonsäure (engl. metanilic acid, MA) eingesetzt, die in die PANI-Polymerketten eingebaut werden sollte und somit zu sulfonierten PANI führt. Für die Synthese des sulfonierten PANI auf der CF-Oberfläche wurde dem vorgelegten Reaktionsgemisch aus Anilin und CF das Co-Polymer MA zugegeben. Die Reaktionsbedingungen und Einwaagen sind Tabelle 3-9 zu entnehmen. Die Synthese von sulfonierten PANI aus den Präkursoren Anilin und MA ist aus Literaturbeispielen bekannt [127-129]. Außer dem Zumischen von MA als Co-Polymer wurde an den Reaktionsabläufen zur Synthese von PANI-Beschichtungen nichts geändert. Die Faserbehandlung und mechanischen Testreihen wurden von Herrn Matthias Hämmer im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Tabelle 3-9: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin, APS und MA sowie Reaktionsbedingungen für die SPANI-Beschichtung von CF

Probe	Anilin [g]	APS [g]	MA [g]	CF [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-S.PANI-1	1,5	0,9	6,0	1,0	0	24
CF-S.PANI-2	0,8	0,4	1,5	1,0	0	24
CF-S.PANI-3	3,0	1,7	6,0	1,0	0	24

3.2.4.3 Polyanilin mit Carboxylgruppen

Neben dem Einführen von Sulfonsäuregruppen in PANI-Beschichtungen wurde ebenso untersucht, welche Auswirkungen Carboxylgruppen in PANI-Beschichtungen auf das Einbindeverhalten der CF in die Zementmatrix haben, da in der Literatur ein gutes Einbindeverhalten dieser funktionellen Gruppen in zementäre Bindemittelsysteme postuliert wird [57, 58]. Hierzu wurde als Co-Polymer, analog zur Zugabe von MA, 3-Amino-Benzoessäure (engl. 3-aminobenzoic acid, ABA) in das Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionsbedingungen sind ansonsten identisch zur Herstellung von sulfoniertem PANI; die Einwaagen sind in Tabelle 3-10 angegeben.

Tabelle 3-10: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin, APS und ABA sowie Reaktionsbedingungen für die Benzoessäure-PANI-Beschichtung von CF

Probe	Anilin [g]	APS [g]	ABA [g]	CF [g]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]
CF-B.PANI	3,0	3,4	4,8	1,0	0	24

3.3 Herstellung von Prüfkörpern

3.3.1 Prüfkörper auf Portlandzementbasis

3.3.1.1 Prüfkörper mit homogen dispergierten Kohlenstofffasern

Das Vermischen aller Feststoffe erfolgte trocken. Anschließend wurde das mit Fließmittel versehene Anmachwasser zugegeben und mit einem Heidolph RZR 2102 Laborrührer (Propellerrührer, Durchmesser Rührgefäß: 9 cm) bei 400 RPM und 150 N/m verrührt, bis sich eine homogene Mischung einstellte. Zuletzt wurden der Mörtelmischung die CF hinzugefügt und wiederum verrührt, bis die Fasern gleichmäßig dispergiert waren. Die Ansatzgröße wurde stets für mindestens 6 Prüfkörper bemessen; dies entspricht einer Gesamtmenge von etwa 100 g Zementmischung für 6 Proben zur Prüfung

der Biegezugfestigkeit oder Druckfestigkeit. Die so hergestellte Zementmischung wurde in Teflonformen mit den Abmessungen von $60 \times 13 \times 6 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) für die 3-Punkt-Biegezugversuche und $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) für die einaxialen Druckfestigkeitstests gegossen, wie in Abbildung 3-1 dargestellt ist.

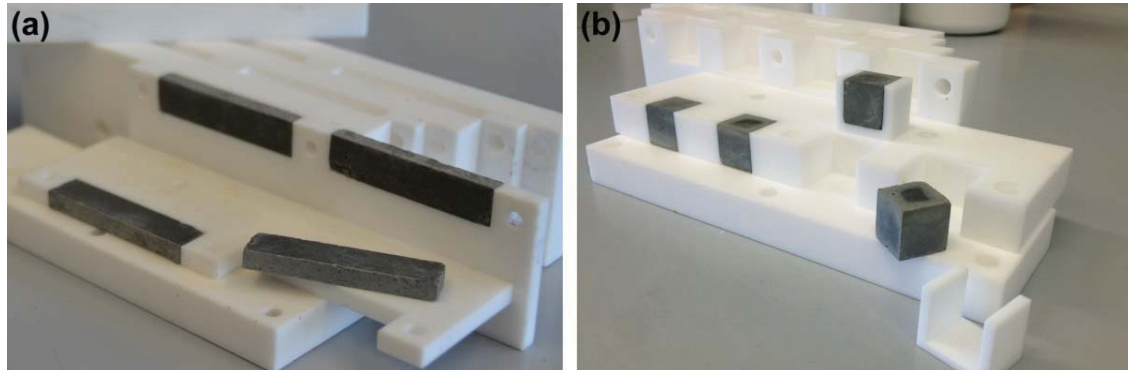


Abbildung 3-1: Verwendete Teflonformen für die Herstellung von (a) Balkenprüflingen ($60 \times 13 \times 6 \text{ mm}$) und (b) Würfelprüflingen ($15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$).

3.3.1.2 Prüfkörper mit gerichteten Kohlenstofffasern

Für die Proben mit gerichteten CF wurden ebenfalls alle Feststoffe, bis auf die Kohlenstofffasern, trocken vermischt und anschließend ein Gemisch aus Anmachwasser und Fließmittel zugegeben. Das Verrühren erfolgte bei kleineren Ansätzen ($< 250 \text{ g}$) mit einem Heidolph RZR 2102 Laborrührer (Propellerrührer, Durchmesser Rührgefäß: 9 cm) und für größere Ansätze ($> 250 \text{ g}$) mit einem Clatronic KM 3400 Planetenmischer (Blattrührer, Durchmesser Rührgefäß: 22 cm) bei jeweils ca. 300 RPM , bis sich eine homogene Zementmischung einstellte. Anschließend wurden die CF zugefügt und weiter gerührt bis die CF in der Zementmischung homogen verteilt waren. Nach dem Anmischen wurde die CFRC-Mischung in eine 20 ml Einwegspritze (B. Braun Melsungen AG) gefüllt und für 3-Punkt-Biegezugversuche in Teflonformen mit den Maßen $60 \times 13 \times 3 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) gespritzt. Für einaxiale Druckversuche wurden Platten mit den Maßen $60 \times 50 \times 15 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) ebenfalls mittels 100 ml Einwegspritzen angefertigt und nach 7 Tagen Prüfkörper mit den Maßen $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) in der gewünschten Faserorientierung herausgesägt. Das Anfertigen der Prüflinge ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

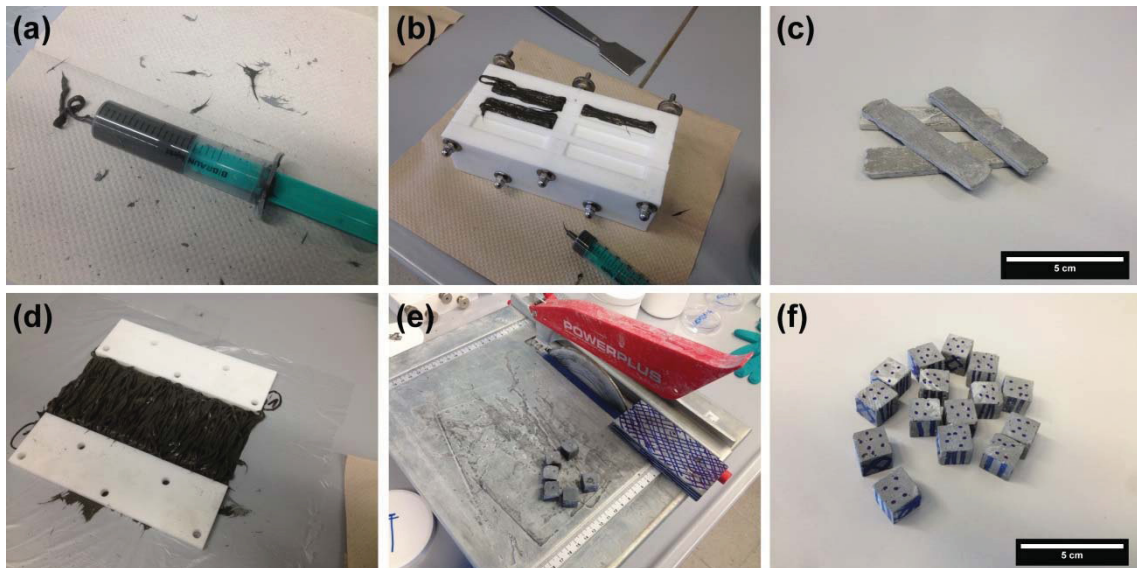


Abbildung 3-2: Anfertigung der Prüflinge für den 3-Punkt-Biegezugversuch: (a) Spritze gefüllt mit Zementmischung, (b) Einbringen der Zementmischung in parallele Raupen in die Teflonformen ($60 \times 13 \times 3$ mm) und (c) Prüfkörper nach 28 d für die mechanische Prüfung. Anfertigung der Prüflinge für den einaxialen Druckversuch: (d) Zementmischung als Platte ($60 \times 50 \times 15$ mm) mit parallelen Raupen angefertigt, (e) Zersägen der Platte in Würfel ($15 \times 15 \times 15$ mm) und (f) Würfel mit aufgezeichneter Faserorientierung für die Prüfung der Druckfestigkeit.

3.3.1.3 3D-Druck von Prüfkörpern

Für den 3-Punkt-Biegezugversuch wurden Prüfkörper mit den Maßen $60 \times 12 \times 6$ mm, für den einaxialen Druckversuch Prüfkörper mit den Maßen $16 \times 16 \times 16$ mm und für Gradientenmaterialien Prüfkörper mit den Maßen $120 \times 24 \times 12$ mm mittels der CAD-Software *FreeCAD* (Version 0.15) gezeichnet und als .stl Datei exportiert [130]. Anschließend wurde mit der 3D-Druck Präparationssoftware *Cura* (Version 15.14.02) der Druckpfad als G-Code Skript exportiert [131]. Da durch die Druckerdüse eine Faserorientierung erfolgte, konnte mithilfe des Druckpfades im 3D-Druckprogramm die Ausrichtung der CF im Prüfkörper gesteuert werden. Der 3D-Druck der Prüfkörper erfolgte mit einem DeltaWASP 20x40 3D-Drucker (WASProject), der für den Druck der Zementmischung mit dem WASP Clay Extruder Kit 2.0 ausgestattet wurde. Am Extruder kam eine Düse mit 2 mm Durchmesser zum Einsatz. Als Schichthöhe wurde 1,5 mm und als Druckgeschwindigkeit 30 mm/s gewählt. Das Anrühren der Zementmischung erfolgte analog zu den Proben mit gerichteten CF (vgl. 3.3.1.2). Es wurde lediglich dem Anmachwasser Hydratationsverzögerer (0,6 Gew.-% des Zements) hinzugefügt. Als Ansatzgröße wurde etwa 1,5 kg gewählt, um mehrere Prüfkörperchargen bei einem Druckvorgang drucken zu können. Die Zementmischung wurde in den Vorratsbehälter des 3D-Druckers gefüllt, mit 3 bar Druck beaufschlagt und innerhalb von 3 Stunden zur Anfertigung der Prüfkörper verbraucht.

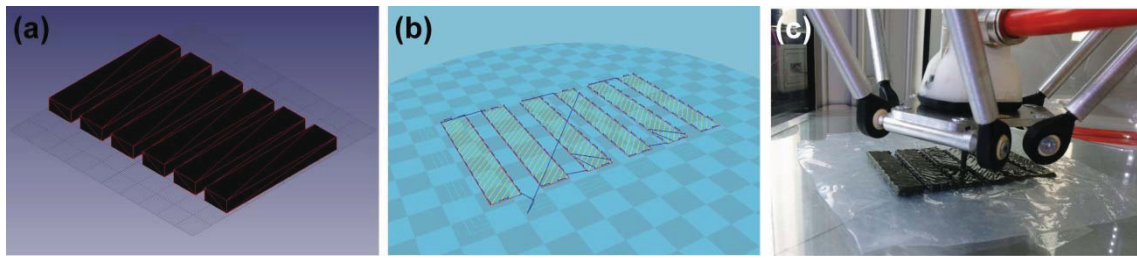


Abbildung 3-3: (a) CAD Entwurf von 6 Prüfkörpern der Maße $60 \times 13 \times 6$ mm. (b) Druckpfad in der 3D-Druck Präparationssoftware Cura als G-Code Skript und (c) 3D-Druck der Prüfkörper im gewünschten Druckpfad.

3.3.1.4 Prüfkörper für die elektrische Leitfähigkeitsmessung

Das Vermischen aller Feststoffe, außer CF, erfolgte wieder trocken. Anschließend wurde das mit Fließmittel versehene Anmachwasser zugegeben und mit einem Heidolph RZR 2102 Laborrührer (Propellerrührer, Durchmesser Rührgefäß: 9 cm) bei 400 RPM und 150 N/m verrührt bis sich eine homogene Mischung einstellte. Zuletzt wurden der Mörtelmischung die Kohlenstofffasern hinzugefügt und wiederum verrührt bis die Fasern gleichmäßig dispergiert waren. Die Ansatzgröße wurde zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung mit 50 g (\triangleq 3 Prüfkörpern), zur Prüfung der Biegezugfestigkeit mit 100 g (\triangleq 6 Prüfkörpern) Gesamtmasse gewählt. Es wurden, wie unter 3.3.1.1 beschrieben, Teflonformen der Maße $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) verwendet, in die die Zementmischung zur Anfertigung der Prüflinge eingebracht wurde.

Um die Prüfkörper zur Leitfähigkeitsmessung oder elektrischen Beheizung kontaktieren zu können, wurden entweder die Enden der Prüfkörper angeschliffen und mit Silberleitlack bestrichen oder direkt Elektroden in die Enden der Prüfkörper eingelassen. Die Beheizung von elektrisch leitfähigen Prüfkörpern erfolgte nach 28 Tagen Aushärtezeit mit einem Elektro-Automatik EA-4036 Labornetzgerät, das eine 50 Hz Wechselspannung ausgeben konnte.

3.3.1.5 Probenlagerung bis zur Prüfung

Die Lagerung aller angefertigten Proben wurde an die Vorgaben nach DIN EN 12390-2 angelehnt. Nach der Anfertigung wurden die Proben in einen Exsikkator mit 100 %iger Luftfeuchtigkeit überführt und dort für 24 h belassen. Nach 24 h wurden die Prüfkörper ausgeschaltet und für 6 Tage in ein Wasserbad (demin. H_2O) gegeben. Dabei wurden für 6 Prüfkörper etwa 300 ml demin. Wasser verwendet. Anschließend wurden die Proben weitere 21 Tage in einem Exsikkator bei 60 %iger Luftfeuchte über einer gesättigten Natriumbromid-Lösung gelagert und am 28. Tag nach Anfertigung mittels SMA oder Leitfähigkeitsmessung getestet.

3.3.2 Proben aus Biomaterialien

3.3.2.1 Knochen (Substantia corticalis)

Ein frischer Rinderoberschenkelknochen wurde mit einer Handsäge in 4 Stücke zerteilt und die beiden Mittelstücke zur weiteren Probenpräparation verwendet (Abbildung 3-4a,b). Proben mit den Abmessungen $60 \times 13 \times 3 \text{ mm}$ ($\pm 1 \text{ mm}$) wurden für die 3-Punkt-Biegezugversuche und $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ ($\pm 2 \text{ mm}$) für die Druckfestigkeitsmessungen hergestellt. Die Prüfkörper wurden in Längsrichtung aus dem Knochen extrahiert (Abbildung 3-4b,c). Nach dem Heraussägen der Proben wurde die Oberfläche aller Proben geschliffen, um Unebenheiten zu beseitigen. Nach der Anfertigung bis zur Prüfung wurden alle Proben in einer isotonischen Kochsalzlösung bei 4°C gelagert. Während der Prüfung wurden die Proben durch Besprühen mit isotonischer Kochsalzlösung stets feucht gehalten.

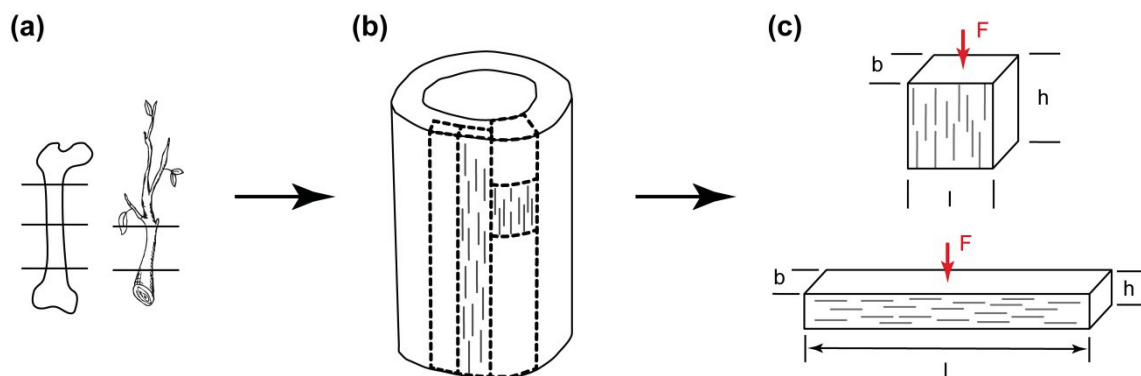


Abbildung 3-4: Skizze zur Präparation der Rinderknochen- und Buchenholzproben. (a) Zersägen des Knochens/Asts in ca. 60 mm lange Teile, wobei beim Knochen nur die beiden Mittelstücke weiter verwendet wurden. (b) Heraussägen der gewünschten Prüfkörpergeometrien aus den Teilstücken. (c) Orientierung der Würfel- ($15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$) und Balkenprüflinge ($60 \times 13 \times 3 \text{ mm}$) beim einaxialen Druck- und 3-Punkt Biegezugversuch.

3.3.2.2 Buchenholz

Trockenes Buchenholz (Restwassergehalt: $8,6 \pm 0,1 \text{ Gew.-%}$) diente zur Präparation der Holzproben, die in den üblichen Maßen von $60 \times 13 \times 3 \text{ mm}$ ($\pm 0,2 \text{ mm}$) für den 3-Punkt-Biegezugversuch und $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}$ ($\pm 0,2 \text{ mm}$) für die einaxiale Druckfestigkeitsprüfung präpariert wurden. Wie beim Knochen wurden die Proben ebenfalls in Längsrichtung aus dem Holz herausgesägt, wie in Abbildung 3-4a für dargestellt ist. Eventuelle Unebenheiten wurden mittels Schleifpapier (Körnung: P600) entfernt. Die Orientierung der Prüfkörper bei den mechanischen Testreihen erfolgte analog zu den von Rinderknochen.

3.4 Analytische Methoden

3.4.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Oberflächencharakterisierung

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurde an einer Omicron-Anlage mit einer Röntgenröhre mit monochromatischer Mg-Anode (Modell XM 1000 MkII, Photonenenergie 1486,7 eV) und einem EA 125 Halbkugelanalysator durchgeführt. Das Gesamtspektrum wurde im Bereich von $EB = 1386,7 - 0$ eV aufgenommen, die Passenergie entsprach dabei 50 eV und die Schrittweite von 0,5 eV. Bei den Einzelspektren wurde eine Passenergie von 17 eV und eine Schrittweite 0,05 eV gewählt. Die Auswertung der XPS-Analysen wurde von Elisabeth Lachner mit der Software CasaXPS (Version 2.3.15) durchgeführt [132], um den Anteil an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf der Faseroberfläche bestimmen zu können. Außerdem wurde aus der Verschiebung des Kohlenstoffpeaks hin zu höheren Energien der Anteil an Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen analysiert.

3.4.2 Rasterkraftmikroskopie zur Oberflächenanalyse

Die Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wurden an einem Agilent 5500 Scanning Probe Microscope unter Umgebungsbedingungen an Luft durchgeführt. Für die Messungen wurden Olympus Si-Cantilever der Ausführungen AC-240TS und AC-160TS benutzt. Die Parameter der einzelnen Cantilever sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst.

Tabelle 3-11: Eigenschaften der verwendeten Cantilever der AFM-Untersuchungen

Hersteller	Bezeichnung	Kraftkonstante	Spitzenform/-Radius	Resonanzfrequenz
Olympus	AC-160TS	26 N/m	Tetraedrisch/7 nm	~300 kHz
Olympus	AC-240TS	2 N/m	Tetraedrisch/7 nm	~70 kHz

Für die Messungen wurde ein „Agilent large multipurpose scanner“ verwendet, der sich sowohl im open- als auch im closed-loop Modus betreiben lässt. Die Untersuchungen wurden dabei stets im „Tapping-Modus“ (bei Agilent auch als „ACAFM“-Modus bezeichnet) durchgeführt. Zur Präparation wurden, die für AFM-Untersuchungen üblichen, Metallplättchen (engl. AFM-discs) mit doppelseitigem Klebeband versehen. Anschließend wurde eine kleine Menge CF mit einer Pinzette aufgenommen und mittels Pressluft auf das Metallplättchen geblasen. So konnte sichergestellt werden, dass nur wenige CF auf dem Klebeband des Plättchens haften blieben, wodurch es möglich war einzelne Fasern gezielt zu scannen. Die Auswertung der generierten topographischen Daten erfolgte mit der Software *Gwyddion* (Version 2.38) [133]. Alle Fasern wurden in einem Messfenster von $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ gescannt, wobei für die Auswertung die Faserkrümmung durch die Entfernung des polynominellen Untergrunds vierten Grades korrigiert wurde. Ebenso diente *Gwyddion* zur Analyse der Rauigkeit der Faseroberfläche,

wobei aus den AFM-Scans die mittlere quadratische Rauheit „RMS (root-mean-squared) roughness“ in Form des R_q -Werts errechnet wurde. Dabei wurde in Gwyddion die Welligkeit der Faseroberfläche bestimmt und von der mittels AFM gemessenen Textur (tatsächliche Faseroberfläche) subtrahiert, sodass als Differenz ein Rauigkeitsprofil erhalten wurde, wie in Abbildung 3-5 dargestellt ist. Der R_q -Wert errechnet sich aus der Abweichung dieses Differenzprofils (Rauigkeitsprofil) zur Nulllinie ($r_j = z_j - z$) anhand folgender Formel:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}$$

R_q = mittlere quadratische Rauigkeit

r_j = Nulllinie

Neben der mittleren quadratischen Rauigkeit wurde ebenso der R_z -Wert bestimmt, der den Durchschnittswert der 5 höchsten Erhebungen (r_p) und der 5 tiefsten Vertiefungen (r_v) über das betrachtete Profil analysiert:

$$R_z = \frac{1}{10} \left(\sum_{i=1}^5 r_p + \sum_{i=1}^5 r_v \right)$$

R_z = Durchschnitt aus r_p und r_v

r_p = 5 höchste Erhebungen

r_v = 5 tiefste Vertiefungen

Damit ermöglicht es der R_q -Wert eine generelle Aussage über die Rauigkeit der Faseroberfläche zu treffen. Über den R_z -Wert wird weiterhin eine Unterscheidung, ob es sich um viele kleine Unebenheiten oder wenige hohe Peaks handelt möglich. Die ermittelten Messwerte unterliegen einem Fehler, der sich aus Spitzenradius des Cantilevers und der vertikalen Ungenauigkeit des AFM errechnen lässt [134, 135]. Bei einem Spitzenradius der verwendeten Cantilever von 9 ± 2 nm und einer Pixelgröße von 6 nm des AFMs ergibt sich eine Ungenauigkeit von 2 nm für die errechneten Rauigkeitswerte. Gemessen wurde die Rauigkeit der CF immer in Faserrichtung, da die Rauigkeit entlang der Faser entscheidend für den Auszugwiderstand der CF in mechanischen Tests ist.

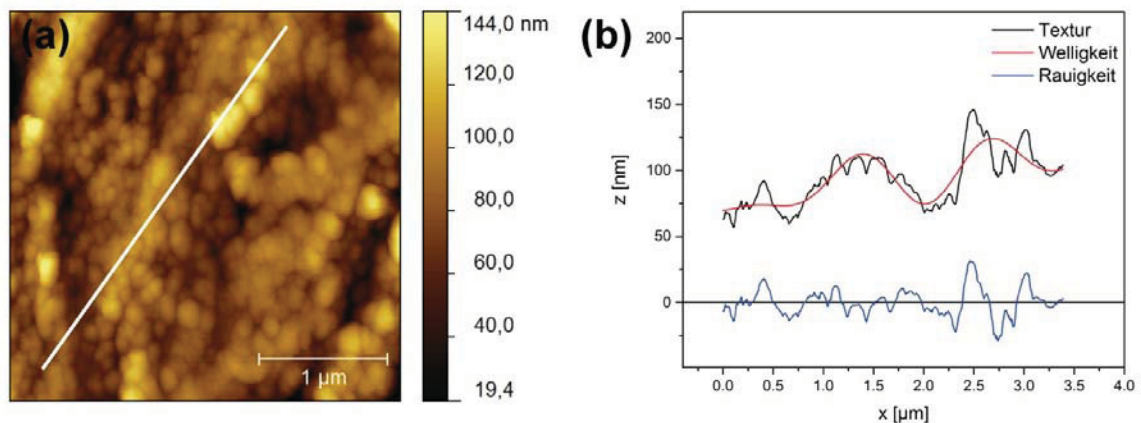


Abbildung 3-5: Beispiel einer Rauigkeitsmessung mit Gwyddion: (a) Entlang der weißen Profillinie wird die Rauigkeitsmessung im ACAFM-Scan durchgeführt. (b) Die schwarze Linie entspricht der Profillinie (Textur) wobei in rot die Welligkeit der Faser hinterlegt ist. Aus Differenz von Textur und Welligkeit errechnet sich die Rauigkeit, die als blaue Linie dargestellt ist.

3.4.3 Thermogravimetrische Analysen

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden mit Hilfe einer TA Instruments Q500-Anlage durchgeführt. Für kleine zu messende Volumina wurden 100 µl Platintiegel verwendet, größere Volumina wurden in Alox-Keramiktiegeln (500 µl) gemessen. Die Q500-Anlage ermöglicht sowohl das Messen in Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) als auch das Zuleiten von Prozessgasen (z.B. synthetische Luft bestehend aus 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff), um eine oxidative Atmosphäre zu erzeugen. Die Heizrate wurde stets mit 10 K/min und der Spülgasfluss mit 90 ml/min gewählt.

3.4.4 Optische Mikroskopie

3.4.4.1 Anfertigung von Dünnschliffen

Für die optische Mikroskopie wurden Dünnschliffe angefertigt, indem Zementproben angeschliffen (SiC-Pulver, F 600), getrocknet und anschließend auf einen Objektträger geklebt wurden. Als Klebstoff kam das Epoxidharz Akepox 1005 der Fa. AKEMI zum Einsatz. Nach einer 24-stündigen Aushärtezeit wurden die aufgeklebten Proben auf eine Dicke von etwa 80 µm geschliffen (SiC-Pulver, F 220) und mittels eines Olympus BX 51 Mikroskops im Durchlicht untersucht. Bilder wurden mit einem QImaging MicroPublisher 5,0 RTV System aufgenommen [136].

3.4.4.2 Rissmusteranalyse

Um Rissmuster von gebrochenen Proben mittels optischer Mikroskopie sichtbar zu machen, wurden Probenbruchstücke vor der Anfertigung der Dünnschliffe mit rot gefärbtem Epoxidharz getränkt, sodass das Harz in die Risse eindringen konnte und diese rot verfärbte. Gefärbt wurden Proben, die im 3-Punkt-Biegezugversuch schon zerbro-

chen wurden. Eingefärbt wurden dabei die Bereiche um die Bruchstelle, die beim mechanischen Test entstanden ist (Abbildung 3-6). Als Tränkungscharz wurde wiederum Akepox 1005 (Fa. AKEMI) verwendet, das mit rotem Farbstoff (Universal-Farbpaste verkehrsrot, Fa. R+G) eingefärbt wurde. Im weiteren Verlauf erfolgte die Anfertigung der Dünnschliffe, wie oben beschrieben.

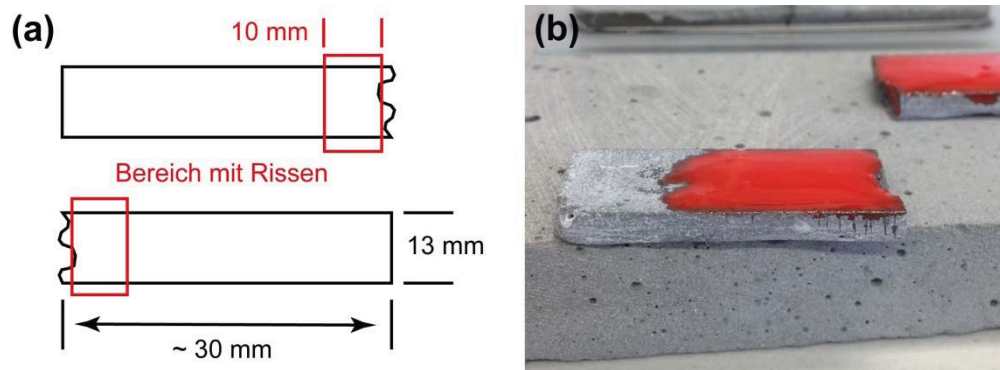


Abbildung 3-6: (a) Skizze einer gebrochenen Probe: Der Bereich in dem Sekundärrisse auftreten ist rot hervorgehoben und wurde mit Harz eingefärbt. (b) Fotografie einer Probe beim Einfärben mit Harz; am rechten Rand der Probe sind Risse zu erkennen, in die das Harz eindringen kann, wodurch die Risse sichtbar werden.

3.4.4.3 Analyse der Faserorientierung mit ImageJ

Zur quantitativen Analyse der Faserorientierung wurden zunächst von jeder Probe 3 Dünnschliffe angefertigt. Da die Proben jeweils 3 mm Dicke aufwiesen, wurden für die Dünnschliffe jeweils 0,5 mm, 1,5 mm und 2,5 mm der Probe abgeschliffen, um jeweils einen Dünnschliff nahe der Oberkante, in der Mitte und nahe der Unterkante der Proben zu erhalten. Das Anfertigen der Dünnschliffe erfolgte ansonsten wie unter 3.3.5 beschrieben. Nun wurden lichtmikroskopische Aufnahmen mit einem Olympus BX 51 Mikroskop und QImaging MicroPublisher 5,0 RTV System aufgenommen und mittels *ImageJ* untersucht. Die Aufnahmen wurden dabei absichtlich überbelichtet, um einen möglichst hohen Kontrast zwischen den undurchsichtigen CF (im Bild schwarz) und der durchscheinenden Zementmatrix zu erhalten. Ziel dieser Maßnahme war es, die Aufnahmen für die automatische Bildanalyse hin zu optimieren. (vgl. Abbildung 3-7). Für jeden Dünnschliff wurden 6 mikroskopische Aufnahmen angefertigt, die anschließend mittels des ImageJ Plugins *Directionality* (Version 2.0) ausgewertet wurden [137], um eine quantitative Aussage über die Faserorientierung zu erhalten. Der Algorithmus der Software basiert dabei auf einer Analyse des Fourier Spektrums der Bilder. Aus orientierten Strukturen im Ausgangsbild werden periodische Muster im transformierten Bild erzeugt, denen eine Orientierung zwischen -90° und $+90^\circ$ zugeordnet werden kann. Ähnliche Analysen zur quantitativen Auswertung gerichteter Strukturen mit dem ImageJ *Directionality* Plugin wurden bereits von anderen Autoren erfolgreich angewendet [138, 139]. Für jede Dünnschliffaufnahme wurde ein Histogramm generiert, das den Anteil länglicher Strukturen (in Prozent) in Abhängigkeit der Orientierungsrichtung (von -90° bis $+90^\circ$) angibt. Die Software registrierte den Anteil der Bildfläche, der eine ge-

richtete Struktur aufwies, nahm aber keine Segmentierung einzelner Fasern vor. Zuletzt wurde für jede Probe der Mittelwert aller 18 Einzelhistogramme errechnet.

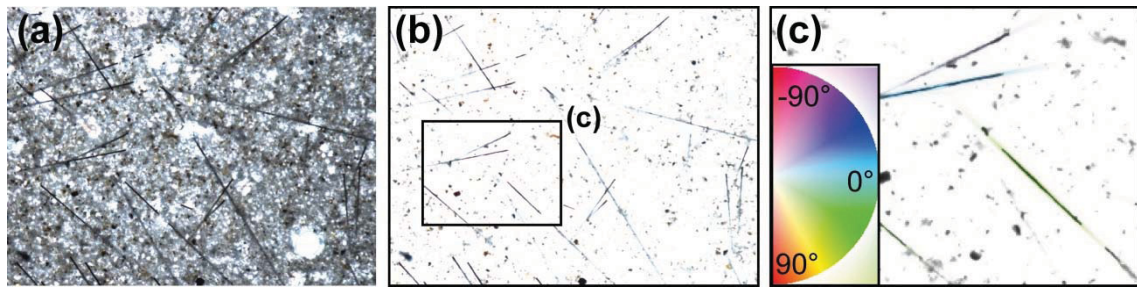


Abbildung 3-7: (a) Normal belichtete Dünnschliffaufnahme mit grauer Zementmatrix und schwarzen CF und (b) überbelichtete Dünnschliffaufnahme, die nur mehr die schwarzen CF zeigt. (c) Auswertung der Faserorientierung mittels des ImageJ Plugins Directionality: Die unterschiedlichen Farben entsprechen der jeweiligen detektierten Faserorientierung.

3.4.5 Porositätsanalyse mittels Heliumpyknometrie

Für die Analyse der Porosität wurden aus Prüfkörpern Quader mit glatten und parallelen Flächen präpariert, um das Prüfkörpervolumen V_p mittels Schieblehre möglichst exakt bestimmen zu können. Anschließend wurden die Proben in einem Trockenschrank bei 130 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die getrockneten Quader wurden in einer Kinematica Polymix PX-MFC 90 D Hammerschlagmühle zerkleinert und das Bulk-Volumen V_b des Granulats wurde mit einem Micromeritics AccuPyc II 1340 Heliumpyknometer bestimmt. Nach folgender Gleichung errechnet sich die prozentuale Porosität p eines Prüfkörpers:

$$p = \left(1 - \frac{V_b}{V_p} \right) * 100 \text{ (Vol. -\%)}$$

p = Porosität

V_b = Bulk-Volumen

V_p = Prüfkörpervolumen

3.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Philips XL30 FEG E-SEM (engl. environmental scanning electron microscope) durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung mittels eines Kohlenstoffpads auf Aluminium-Probenhalter geklebt und nicht besputtert. Das ESEM wurde bei allen Messungen im Low-Vacuum Modus bei 0,6 mbar betrieben.

3.4.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem JEOL 2100F Transmissionselektronenmikroskop (TEM), ausgestattet mit einem Gatan GIF Imaging Filter und einer CCD-Kamera, bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Die Proben wurden auf mit Kohlefilm bedampften Cu-Grids (Holey Carbon Film) der

Firma Plano GmbH präpariert. Dazu wurde eine kleine Menge der Probe in 1,5 ml Eppendorf-Reaktionsgefäßen in Ethanol, einem Nicht-Lösemittel für alle untersuchten Proben, für 5 bis 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst gleichmäßige Dispersion der Proben in der Lösung zu erhalten. Im Anschluss wurde das Cu-Grid kurz in die Suspension getaucht und bei RT 20 Minuten getrocknet.

3.4.8 Statisch-mechanische Analysen

3.4.8.1 Biegezugfestigkeit

Die Biegezugfestigkeit wurde in einem 3-Punkt-Biegezugversuch bestimmt. Prüfmaschine war eine Zwick/Roell Zwicki-Line Z0.5 mit 500 N oder 5 kN Kraftmessdose, je nach zu erwartender Maximalkraft. Die Prüfgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 1 mm/min, und es wurde vor der Prüfung eine Vorkraft von 0,5 N auf den Prüfkörper aufgebracht. Die Kraftabschaltswelle wurde mit 15 % der Maximalkraft gewählt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Aus der gemessenen Maximalkraft F errechnet sich die Biegezugfestigkeit f nach:

$$f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

f = Biegezugfestigkeit

b = Probenbreite

F = Maximalkraft

h = Probenhöhe

l = Auflagerlänge

Wobei l der Auflagerlänge, b der Probenbreite und h der Probenhöhe entspricht. Die Probenmaße wurden vor der Messung auf 0,1 mm genau bestimmt.

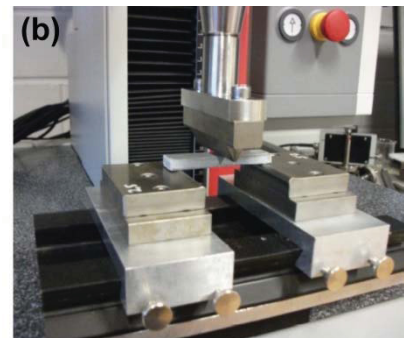
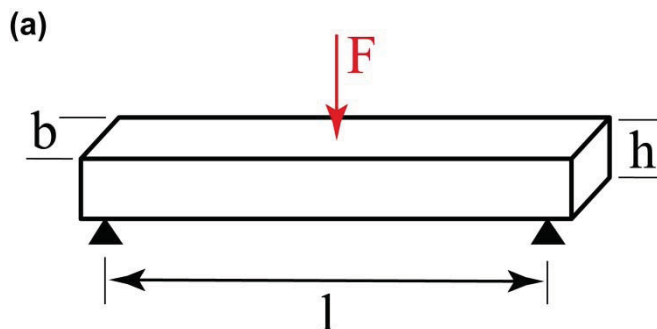


Abbildung 3-8: (a) Skizze des Versuchsaufbaus des 3-Punkt-Biegezugversuchs und (b) Fotografie des Versuchsaufbaus mit einem 60 × 13 × 6 mm Biegezugprüfling und 50 mm Auflagerabstand.

3.4.8.2 Einaxiale Druckfestigkeit

Für die Messung der einaxialen Druckfestigkeit wurde eine Zwick/Roell BZ1-MM14640.ZW03 Prüfmaschine mit einer 50 kN Kraftmessdose verwendet. Vor Prüfungsbeginn wurde eine Vorkraft von 50 N aufgebracht und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min geprüft. Der Versuchsaufbau ist Abbildung 3-9 zu entnehmen. Die Kraftabschaltswelle wurde mit 15 % der Maximalkraft gewählt. Durch Messen der

Maximalkraft F kann die Druckfestigkeit σ_d anhand folgender Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_d = \frac{F}{s_0}$$

σ_d = Druckfestigkeit

F = Maximalkraft

s_0 = Querschnittsfläche

s_0 entspricht der Querschnittsfläche (Länge \times Breite) der Probe. Die Abmessungen der Prüfkörper wurden vor der Messung mit einer Genauigkeit von 0,1 mm bestimmt.

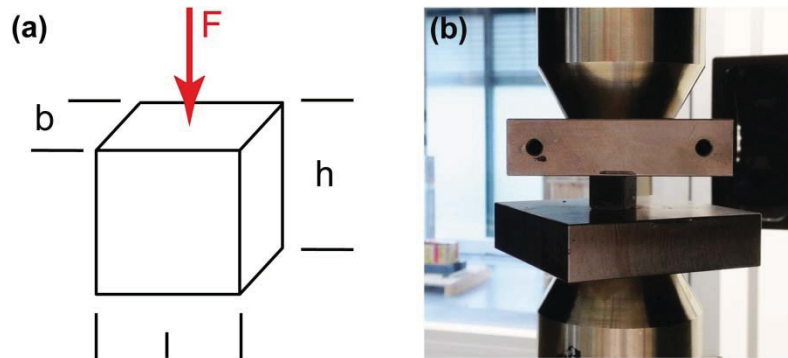


Abbildung 3-9: (a) Skizze des Versuchsaufbaus des einaxialen Druckversuchs und (b) Fotografie des Versuchsaufbaus mit einem 15 \times 15 \times 15 mm Würfelpfing.

3.4.8.3 Maßstabseffekte bei der statisch-mechanischen Analyse

In aktuell gültigen Normen zur Prüfung von Zement bzw. Beton (DIN EN 12390-1 & DIN 196-1) werden Würfel mit 100 mm bis 300 mm Kantenlänge für die Druckfestigkeitsprüfung vorgeschlagen. Ebenso sind die Prüfkörperdimensionen zur Ermittlung der Biegezugfestigkeit mit Balken der Maße von 40 mm Höhe, 40 mm Breite und 160 mm Länge deutlich größer als die in dieser Arbeit verwendeten Prüfkörperdimensionen. Daher sind Maßstabseffekte, die zu höheren gemessenen Festigkeiten für kleinere Prüfkörperdimensionen führen, nicht ausgeschlossen. Hervorgerufen werden die Maßstabseffekte durch das Bruchverhalten von Beton, das durch die linear-elastische Bruchmechanik (LEBM) beschrieben wird. Die LEBM beschreibt ein sprödes Material, das sich bis zum Bruch nicht plastisch verformt. Wird kurz vor dem Versagen die maximale Tragfähigkeit überschritten bildet sich eine beginnende Bruchzone, die Rissprozesszone aus, die unabhängig von der Bauteilgröße ähnliche Dimensionen annimmt. Da aber in größeren Bauteilen höhere Lasten in diese Rissprozesszone eingetragen werden, bricht ein größeres Bauteil schon bei geringeren eingetragenen Spannungen, wodurch der sog. Maßstabseffekt hervorgerufen wird [140, 141].

Um zu prüfen, inwieweit die gemessene Festigkeit der im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Prüfkörper mit denen von DIN-Prüfkörpern übereinstimmt, wurden 6 Proben identischer Zusammensetzung mit beiden Abmessungen getestet. Es wurde eine Mischung von 60 Gew.-% Sand und 40 Gew.-% CEM II 52,5 N b/s „Duracrete basic“

bei einem w/z-Wert von 0,33 getestet. Die genauen Abmessungen der Prüfkörper und Ergebnisse der Festigkeitsanalyse sind in Tabelle 3-12 zusammengefasst.

Tabelle 3-12: Vergleich von Biegezug- und Druckfestigkeit bei unterschiedlicher Prüfkörpergeometrie

Probe	Höhe [mm]	Breite [mm]	Länge [mm]	Druckfestigkeit [MPa]	Biegezugfestigkeit [MPa]
Uni-A	15	15	15	140,2 ± 8,2	-
Nach DIN	40	40	40	117,9 ± 7,4	-
Uni-A	6	13	60	-	15,1 ± 0,5
Nach DIN	40	40	160	-	10,0 ± 0,6

Vergleicht man nun die gemessenen Festigkeiten der Prüfkörper, die nach DIN-Norm angefertigt wurden („nach DIN“) mit denen, die an der Universität Augsburg angefertigt wurden („Uni-A“), so kann man Gestaltsfaktoren errechnen, die den Maßstabseffekt berücksichtigen. Somit ist es möglich die ermittelten Festigkeiten der Kleinprüflinge (Uni-A) auf Proben, die der nach DIN-Norm geforderten Größe entsprechen, umzurechnen. Für die Druckfestigkeit ergibt sich hier ein Gestaltsfaktor von 0,85 und für die Biegezugfestigkeit ein Faktor von 0,67, mit dem die ermittelte Festigkeit der Kleinprüfkörper multipliziert werden muss, um auf Werte zu kommen, die den Messungen der DIN-Prüflinge entsprechen. Die tatsächlich ermittelte Festigkeit, sowie die Festigkeit unter Einbeziehung des Gestaltsfaktors, sind bei den Festigkeitsprüfungen in dieser Arbeit angegeben.

Jedoch gelten diese Gestaltsfaktoren natürlich nur für Proben, deren Bruchverhalten nach der LEBM beschrieben werden kann, die sich bei der Festigkeitsprüfung also weitgehend linear-elastisch verhalten. Durch Zumischen von hohen Volumenanteilen an Bewehrungsfasern (> 3 Vol.-%) ändert sich das Bruchverhalten von linear-elastisch hin zu einem plastischen Bruchverhalten, das nicht mehr durch die LEBM beschrieben werden kann [142]. Bei diesen Proben ist nun davon auszugehen, dass der Maßstabseffekt geringer ausfällt, als die hier ermittelten Gestaltsfaktoren implizieren würden. Die ermittelte Festigkeit im Kleinversuch liegt also näher an der Festigkeit, die im mechanischen Test mit DIN-Prüflingen ermittelt werden würde. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zeigen vor allem die Proben mit gerichteten CF deutlich ein plastisches Bruchverhalten, weshalb im Abschnitt 6 bei höheren Fasergehalten von 3 Volumenprozenten auf Gestaltsfaktoren verzichtet wird.

3.4.9 Elektrische Leitfähigkeitsmessung von Mörtelproben

Die Enden der Prüfkörper wurden für die Leitfähigkeitsmessung angeschliffen (SiC-Pulver, F 220) und mit Silberleitlack bestrichen. Um den Widerstand des trockenen CFRC bestimmen zu können, wurden die Proben 24 Stunden bei 65 °C vor der Mes-

sung im Trockenschrank gelagert. Anschließend wurde der elektrische Widerstand der auf RT abgekühlten Prüfkörper bestimmt. Niederohmige Widerstände wurden mit einem M-4650 CR Multimeter, hochohmige Widerstände mit einem Metriso 5000 Ohmmeter gemessen. Anschließend wurden die Prüfkörper mit einer Genauigkeit von 0,01 mm vermessen und anschließend der spezifische Widerstand ρ nach folgender Gleichung berechnet:

$$\rho = R * \frac{s_0}{l}$$

ρ = spez. Widerstand

s_0 = Querschnittsfläche

R = elektr. Widerstand

l = Prüfkörperlänge

R ist der ermittelte elektrische Widerstand, s_0 die Querschnittsfläche (Breite \times Höhe) und l die Länge des Prüfkörpers. Gemessen wurde der spez. Widerstand an mindestens 3 Prüfkörpern, wobei im Folgenden jeweils der Durchschnittswert mit Streuung angegeben wird. Aus dem Kehrwert des spezifischen Widerstands ist auch direkt die elektrische Leitfähigkeit σ des Materials zugänglich:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

σ = elektr. Leitfähigkeit

ρ = spez. Widerstand

4 Mörtelproben mit homogen dispergierten Kohlenstoffkurzfasern

Der erste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Ansatz zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit ist das homogene Dispergieren von zunächst unbehandelten CF in einer Mörtelmischung. Dabei sollen Erkenntnisse über die ideale Faserlänge, den optimalen Fasergehalt und den Einfluss der mechanischen Eigenschaften der CF auf die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben gewonnen werden. Im darauf folgenden Kapitel 5 soll als nächster Schritt die Oberfläche der CF modifiziert werden, um einen möglichst kraftschlüssigen Verbund zwischen Faseroberfläche und Zementmatrix zu erzeugen.

4.1 Abhängigkeit der Festigkeit vom Volumengehalt an Kohlenstoffkurzfasern

Zunächst soll ermittelt werden, wie sich der Fasergehalt an CF in Mörtelproben auf die Biegezug- und Druckfestigkeit auswirkt. Prinzipiell sollte natürlich die Biegezugfestigkeit bei steigenden Fasergehalten ebenfalls steigen. Da bei hohen Fasergehalten allerdings aufgrund von Faser-Agglomerationen die Verarbeitbarkeit des Mörtels sinkt wäre zu erwarten, dass die Festigkeit nicht weiter ansteigt. Die unzureichende Homogenisierung der Mörtelmischung beeinträchtigt dabei die Festigkeit des Komposits aufgrund von Faseragglomerationen, die als Schwachstellen wirken und an denen bevorzugt Rissbildung unter Last einsetzen kann.

4.1.1 Probenpräparation

Verwendet wurde für die folgenden Versuche die „Mörtelmischung für dispergierte CF“, wie unter 3.1.3 beschrieben, faserfrei als Referenzprobe oder in Kombination mit der Faser Tenax-J HT C261 mit 3 mm Schnittlänge. Die Anfertigung und Lagerung der Proben erfolgte wie im Experimentalteil beschrieben (vgl. 3.3.1.1 und 3.3.1.5). Die CF wurden so verwendet wie vom Hersteller geliefert, d.h. auf der Oberfläche war eine Schlichte für duroplastische Kunststoffe aufgebracht. Der Fasergehalt der Proben wurde zwischen 0 und 4,0 Volumenprozent variiert. In der SMA wurden die 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Balkenprüfkörpern und die einaxiale Druckfestigkeit an $15 \times 15 \times 15$ mm ($\pm 0,3$ mm) Würfelprüfkörpern nach jeweils 28 Tagen ermittelt. Die gemessenen Festigkeiten wurden maßstabskorrigiert, wie unter 3.4.8.3 beschrieben.

4.1.2 Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben

Um die Faserverteilung bei verschiedenen Fasergehalten untersuchen zu können, wurden von allen Proben Dünnschliffe angefertigt, die mittels optischer Durchlichtmik-

roskopie ausgewertet wurden. Des Weiteren wurden von Bruchflächen der Proben ESEM-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4-1 zeigt Dünnschliffe der Proben mit 1,0 Vol.-%, 2,0 Vol.-% und 4,0 Vol.-% CF und eine ESEM-Aufnahme der Probe mit 4,0 Vol.-% CF. Die Proben mit 1,0 Vol.-% und 2,0 Vol.-% CF zeigen eine weitgehend homogene Faserverteilung, da keine größeren Faseragglomerationen erkennbar sind (Abbildung 4-1a,b). Bei der Probe mit 2,0 Vol.-% CF sind allerdings schon kleinere Fasernester erkennbar, die 0,2 bis 0,5 mm Durchmesser besitzen. Bei der Probe mit 4,0 Vol.-% CF sind hingegen sowohl im Dünnschliff als auch an der Bruchfläche im Rasterelektronenmikroskop große Faseragglomerationen erkennbar, die eine Länge von bis zu 3 mm aufweisen (Abbildung 4-1c,d). Daher kann bei der Probe mit 4,0 Vol.-% nicht mehr von homogener Faserverteilung gesprochen werden, vielmehr stellen diese Fasernester Inhomogenitäten dar, die die mechanische Festigkeit des Zement-Komposits durchaus negativ beeinflussen können.

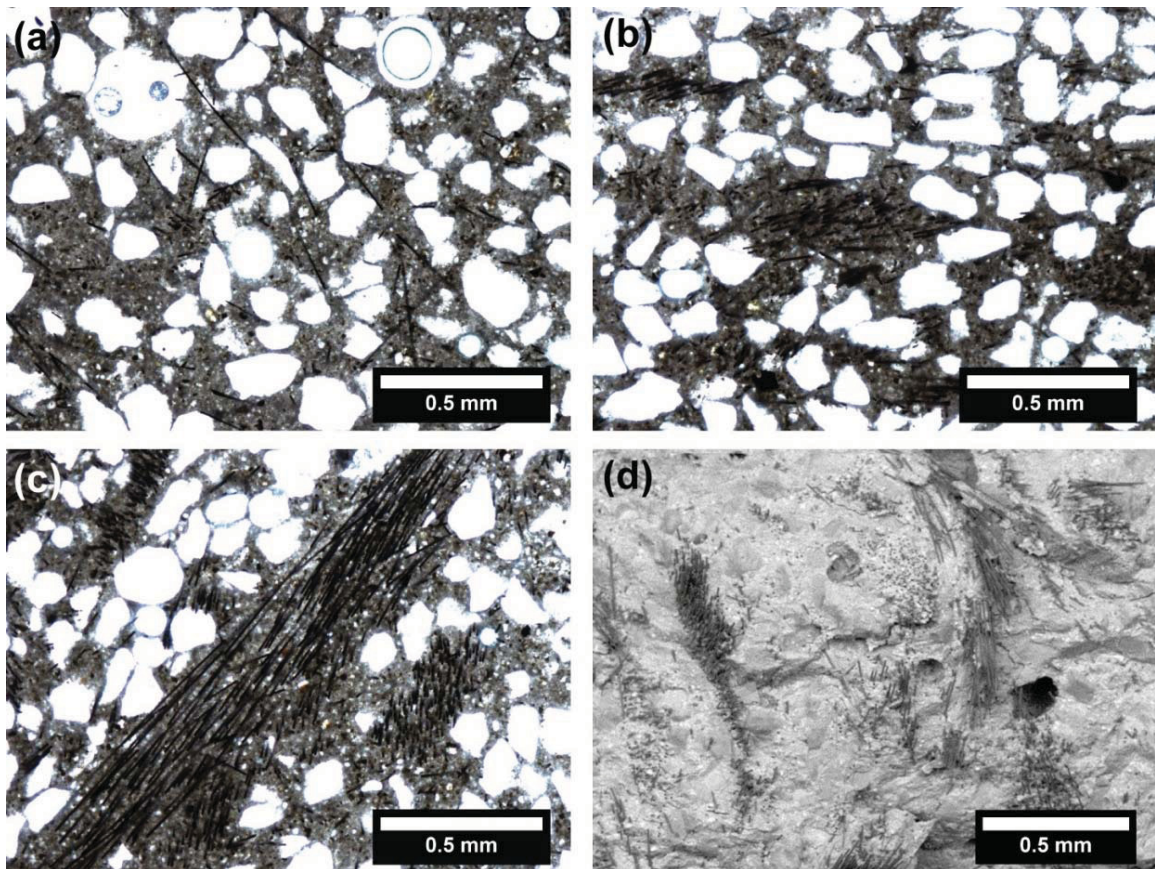


Abbildung 4-1: Dünnschliffe zur Analyse der Faserdispersion: (a) 1,0 Vol.-% CF bei 3,0 mm Faserlänge, (b) 2,0 Vol.-% CF bei 3,0 mm Faserlänge und (c) 4,0 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge. (d) ESEM-Aufnahmen einer Bruchfläche von 4,0 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge.

4.1.3 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

4.1.3.1 Biegezugfestigkeit

In Abbildung 4-2 ist die ermittelte Biegezugfestigkeit der Proben in Abhängigkeit vom Volumengehalt an eingemischten CF dargestellt. Es ist ein rascher Anstieg der Biege-

zugfestigkeit von der faserfreien Referenz mit 15,6 MPa bis hin zu 32,3 MPa für 1,5 Vol.-% CF zu erkennen. Über 1,5 Vol.-% CF flacht die Kurve zunehmend ab, wobei ab etwa 3,0 Vol.-% kein signifikanter Anstieg der Biegezugfestigkeit bei weiterer Erhöhung des Fasergehalts erkennbar ist. Die Biegezugfestigkeit stagniert zwischen 3,0 und 4,0 Vol.-% CF nahezu bei etwa 37 MPa.

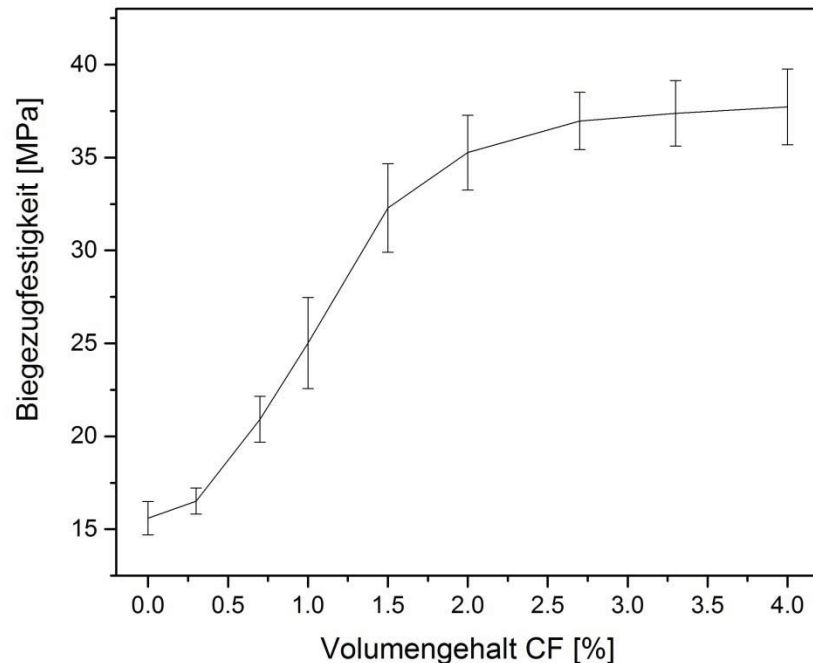


Abbildung 4-2: Abhängigkeit der 28 d-Biegezugfestigkeit vom Volumengehalt an CF (0 bis 4,0 Vol.-% CF); die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.

4.1.3.2 Druckfestigkeit

Abbildung 4-3 zeigt die einaxiale Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom zugemischten Volumengehalt an CF. Analog zur Biegezugfestigkeit ist auch hier zunächst ein Anstieg der Druckfestigkeit von der faserfreien Referenz mit 126 MPa zur Probe mit 1,0 Vol.-% CF mit 150 MPa festzustellen. Jedoch sinkt die Druckfestigkeit bei weiterer Erhöhung des Fasergehalts wieder ab und erreicht bei 4,0 Vol.-% CF mit nur mehr 124 MPa eine etwas geringere Festigkeit als die faserfreie Referenzprobe.

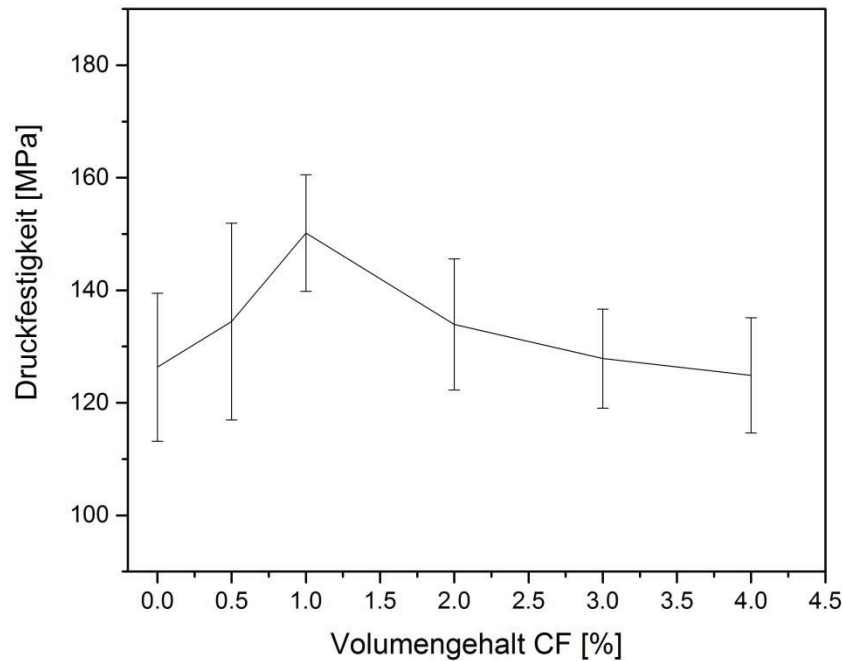


Abbildung 4-3: Abhängigkeit der 28 d-Druckfestigkeit vom Volumengehalt an CF (0 bis 4,0 Vol.-% CF); die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.

4.1.4 Analyse der Bruchmechanik

Für die Analyse der Bruchmechanik wurden exemplarisch Spannungs-Verformungs-Kurven der faserfreien und dreier faserverstärkten Mörtelproben (0,3, 1,0 und 3,0 Vol.-% CF) in Abbildung 4-4 dargestellt. Die faserfreie Probe zeigt, wie nach 2.3.1 zu erwarten ist, linear-elastisches Verhalten unter Biegezugbeanspruchung und versagt schlagartig bei Überschreiten der Tragfähigkeit. Durch Zusatz von 0,3 Vol.-% CF kann die Biegezugfestigkeit leicht gesteigert werden. Da die Probe allerdings leichtes Nachbruchverhalten aufweist, kann darauf geschlossen werden, dass bei den verwendeten 0,3 Vol.-% CF noch ein unterkritischer Fasergehalt vorliegt. Bei 1,0 Vol.-% zugemischten CF liegt typisches Bruchverhalten einer überkritischen Faserbewehrung vor, da der linear-elastische Verformungsbereich in eine plastische Deformation übergeht und die Probe anschließend, nach dem Überschreiten der Tragfähigkeit, schlagartig versagt. Ähnliches Verhalten zeigt auch die Probe mit 3,0 Vol.-% CF, allerdings ist hier ebenfalls ein Nachbruchverhalten erkennbar, da aufgrund des hohen Fasergehalts auch nach dem Versagen der Probe noch intakte Fasern Kräfte beiderseits der Rissufer übertragen können.

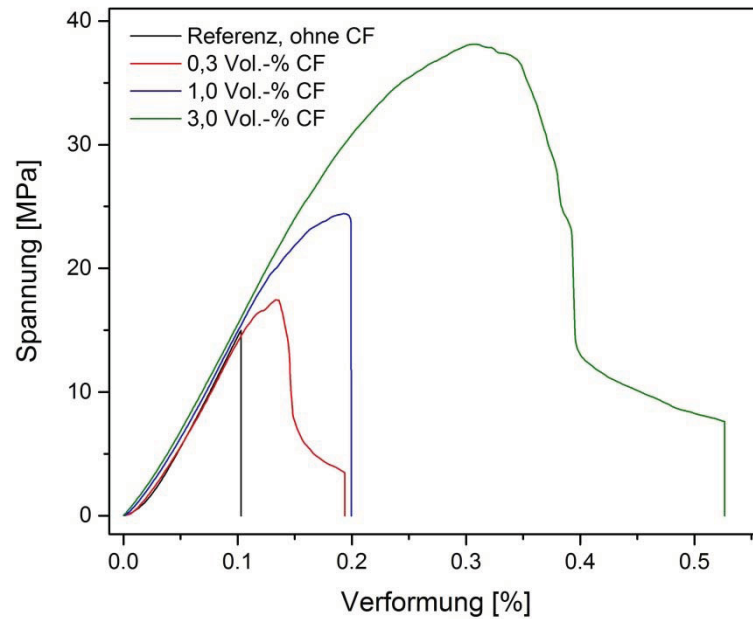


Abbildung 4-4: Spannungs-Verformungs-Diagramm von faserfreien und CF-verstärkten Mörtelproben mit 0,3, 1,0 und 3,0 Volumengehalt CF.

4.1.5 Diskussion

Bis etwa 1,5 Vol.-% ist ein starker Anstieg, zwischen 1,5 und 3,0 Vol.-% ein schwacher Anstieg der Biegezugfestigkeit bei steigendem Fasergehalt zu verzeichnen, bis bei etwa 3,0 Vol.-% ein Maximum erreicht ist. Die Analyse der Faserverteilung zeigt, dass der Verbundwerkstoff aufgrund zunehmender Inhomogenitäten (Faseragglomerationen) bei steigendem Fasergehalt immer mehr Fasernester aufweist. Für die untersuchte Mörtelmischung kann daher bei 3 Vol.-% CF ein Maximum von etwa 37 MPa Biegezugfestigkeit festgestellt werden. Bei den Versuchen zur Druckfestigkeit zeigt sich, dass das Maximum hier schon bei 1 Vol.-% erreicht wird. Daher ist davon auszugehen, dass sich Inhomogenitäten bei der Druckfestigkeitsprüfung stärker bemerkbar machen als beim Biegezugversuch. Die Analyse der Bruchmechanik weist darauf hin, dass ab 1 Vol.-% Fasergehalt eine überkritische Bewehrung vorliegt. Zusammenfassend erscheint ein Volumengehalt von mehr als 3 Vol.-% aus Gründen der Faserdispersion, die sich negativ auf Druck- und Biegezugfestigkeit auswirkt, nicht als sinnvoll. Ebenso sollte, wenn der Verbundwerkstoff neben erhöhter Biegezugfestigkeit auch hohe Druckfestigkeit zeigen soll, 1 Vol.-% CF nicht überschritten werden.

4.2 Abhängigkeit der Festigkeit von der Faserlänge der Kohlenstofffasern

4.2.1 Verwendete Fasern und Probenpräparation

Die Faserlänge ist für Schnittfaser-Komposite ein entscheidender Faktor, da die Fasern nicht zu kurz sein sollten, um die kritische Faserlänge nicht zu unterschreiten. Allerdings sollten sie auch nicht beliebig lang gewählt werden, um die Verarbeitbarkeit der Zementmischung nicht zu stark zu beeinträchtigen. Daher wurden CF mit variierender Faserlänge (zwischen 0,2 und 10 mm) und nahezu identischen mechanischen Parametern (Zugfestigkeit, E-Modul) in Mörtelproben eingemischt. Die Eigenschaften der CF sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Verwendete Fasertypen und ihre Eigenschaften

Faserprobe	Durchmesser [μm]	Schnittlänge [mm]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
Tenax-J HT C261	7	0,2	3.950	230
CF-07-TDS	7	0,7	>3.500	230
CF-10-TDS	7	1,0	>3.500	230
Tenax-J HT C261	7	3	3.950	230
Tenax-J HT C261	7	6	3.950	230
Tenax-J HTA40	7	10	3.950	230

Die Probenanfertigung und -lagerung wurde, wie im Experimentalteil beschrieben durchgeführt (vgl. 3.3.1.1 und 3.3.1.5). Die Fasern wurden nicht weiter behandelt und so verwendet wie vom Hersteller geliefert. Lediglich die Faserlänge von 10 mm musste händisch mit einer Hebelschneidemaschine von einem Roving (Tenax-J HTA40) geschnitten werden; alle anderen Faserlängen wurden vom Hersteller in der gewünschten Länge bezogen. Allen Mörtelproben wurde ein Gehalt von 1 Vol.-% CF zugemischt. Die Mörtelmischung war identisch zu den vorangegangenen Versuchen (vgl. 3.1.3). In der SMA wurde die 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Balkenprüfkörpern und die einaxiale Druckfestigkeit an $15 \times 15 \times 15$ mm ($\pm 0,3$ mm) Würfelprüfkörpern nach jeweils 28 Tagen ermittelt.

4.2.2 Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben

Für eine qualitative Analyse der Faserverteilung wurden von allen Proben Dünnschliffe angefertigt, die mittels optischer Durchlichtmikroskopie ausgewertet wurden. In Abbildung 4-5 sind die Proben mit 0,2 mm, 1,0 mm, 3,0 mm und 10 mm Faserlänge abgebildet. Bei Proben mit 0,2 mm und 1,0 mm Faserlänge sind keine Faseragglomerationen erkennbar (Abbildung 4-5a,b). Auch bei 3,0 mm Faserlänge sind noch keine größeren Fasernester erkennbar, wie Abbildung 4-5c zeigt. Hingegen sind bei Proben mit 10 mm deutliche Faseragglomerationen auszumachen, die in Abbildung 4-5d dargestellt ist. Folglich sollte für eine gute Faserdispersion bei Proben mit 1 Vol.-% CF eine Faserlänge von 6,0 mm nicht überschritten werden, um Faseragglomerationen zu vermeiden.

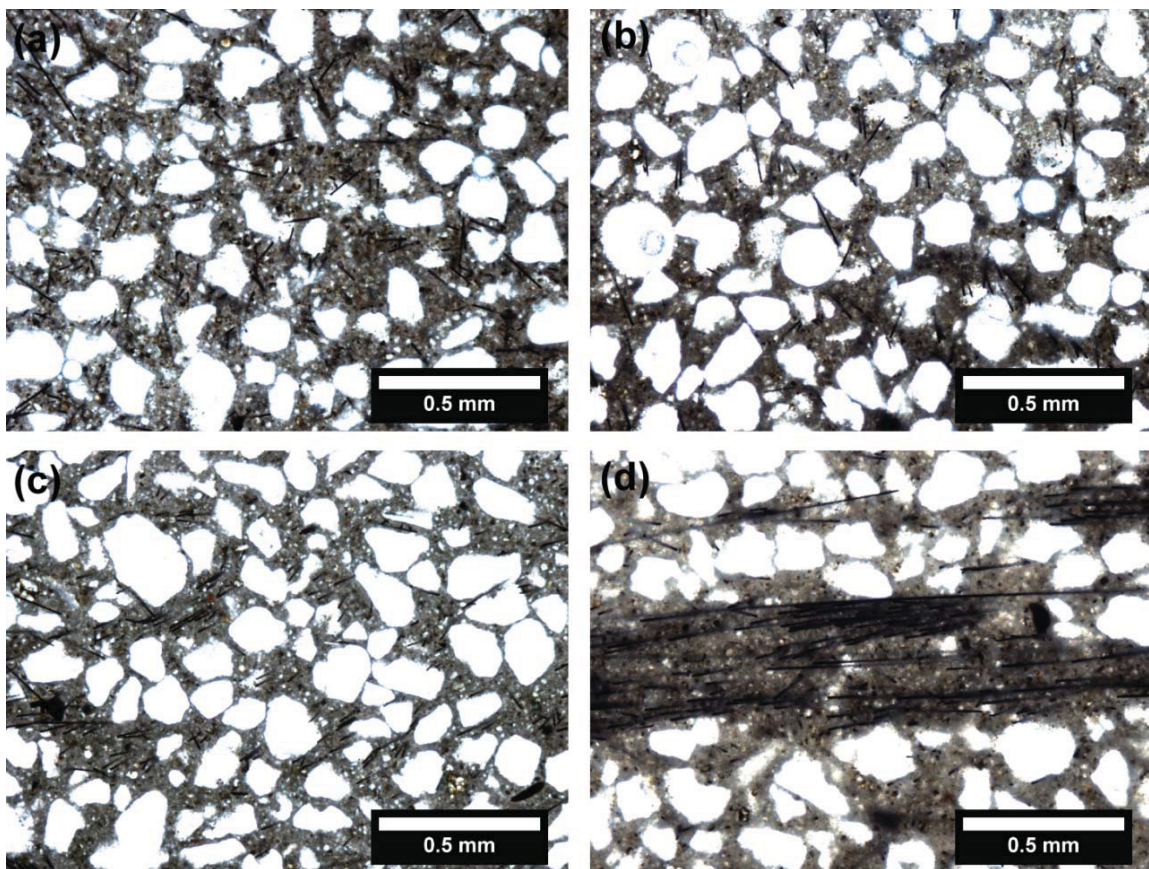


Abbildung 4-5: Dünnschliffe zur Analyse der Faserdispersion: (a) 1 Vol.-% CF und 0,2 mm Faserlänge, (b) 1 Vol.-% CF und 1,0 mm Faserlänge, (c) 1 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge und (d) 1 Vol.-% CF und 10 mm Faserlänge.

4.2.3 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

4.2.3.1 Biegezugfestigkeit

Abbildung 4-6 zeigt die ermittelte Biegezugfestigkeit der Proben in Abhängigkeit von der verwendeten Faserlänge. Gut zu erkennen ist der starke Anstieg der Biegezugfestigkeit der faserfreien Referenz von 15,6 MPa bis auf 25,2 MPa für 3,0 mm lange CF. Bei 0,2 mm Faserlänge kann der Verbundwerkstoff mit nur 16,1 MPa kaum verstärkt werden. Etwas besser sind die ermittelten Festigkeiten für 0,7 mm lange CF mit 21,4 MPa und 1,0 mm lange CF mit 22,1 MPa. Werden CF mit einer Länge von 6 mm verwendet, steigt die Biegezugfestigkeit, im Vergleich zu 3 mm CF, noch leicht an und erreicht mit 25,5 MPa das in dieser Versuchsreihe ermittelte Maximum. Wird die Faserlänge weiter auf 10 mm erhöht, so sinkt die Biegezugfestigkeit leicht auf 25,1 MPa ab.

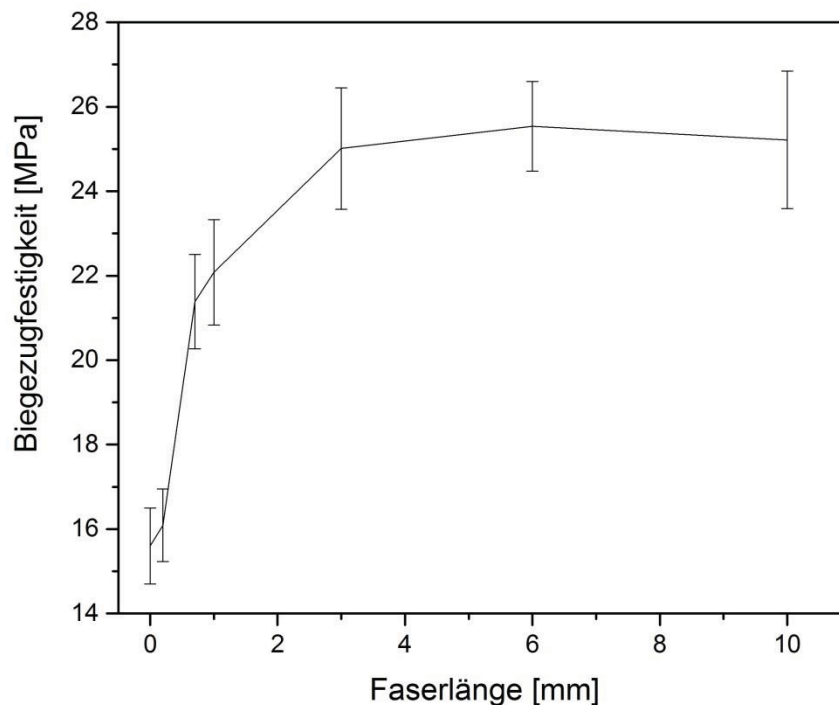


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der 28 d-Biegezugfestigkeit von der Faserlänge (0,2 mm bis 10 mm) der CF; die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.

4.2.3.2 Druckfestigkeit

In Abbildung 4-7 ist die einaxiale Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Faserlänge dargestellt. Wie auch bei der Biegezugfestigkeit ist beim Zumischen von kurzen Faserlängen (0,2 mm bis 3,0 mm) ein Anstieg der Druckfestigkeit festzustellen, wobei bei 3,0 mm ein Maximum von 150 MPa erreicht wird. Bei 6,0 und 10 mm langen CF sinkt die Druckfestigkeit wieder leicht auf 141 bzw. 132 MPa ab. Dennoch ist auch bei 10 mm langen CF die Druckfestigkeit noch etwas höher als bei der faserfreien Referenz mit 126 MPa.

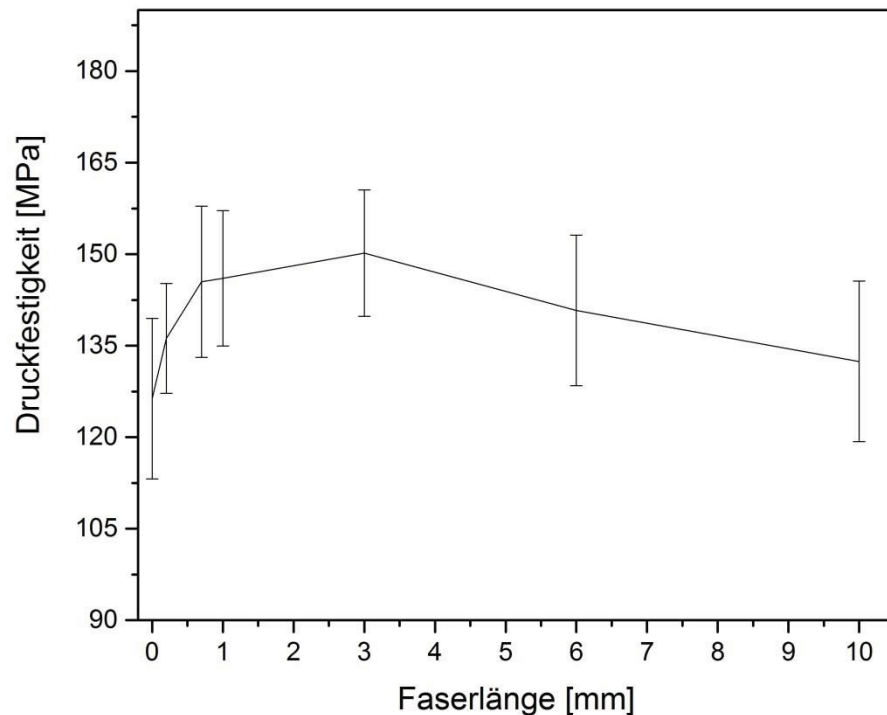


Abbildung 4-7: Abhängigkeit der 28 d-Druckfestigkeit von der Faserlänge (0,2 mm bis 10 mm) der CF; die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.

4.2.4 Analyse der Bruchmechanik

Zur Analyse der Bruchmechanik sind in Abbildung 4-8 die Spannungs-Verformungs-Diagramme einer faserfreien und dreier CF-verstärkter Mörtelproben (mit 1, 3 und 10 mm Faserlänge) dargestellt. Wie zu erwarten ist, bricht die faserfreie Probe schlagartig im linear-elastischen Verformungsbereich. Bei der Probe mit 1 mm langen CF ist am Verlauf der Spannungs-Verformungskurve gut zu erkennen, dass die kritische Faserlänge bei 1 mm noch nicht erreicht ist, da die Probe noch deutliches Nachrissverhalten durch Faserauszug aufweist (vgl. 2.3.1). Hingegen sind die Spannungs-Verformungskurven der Proben mit 3 und 10 mm langen CF nahezu identisch und entsprechen Kurven die bei einer überkritischen Faserbewehrung zu erwarten sind.

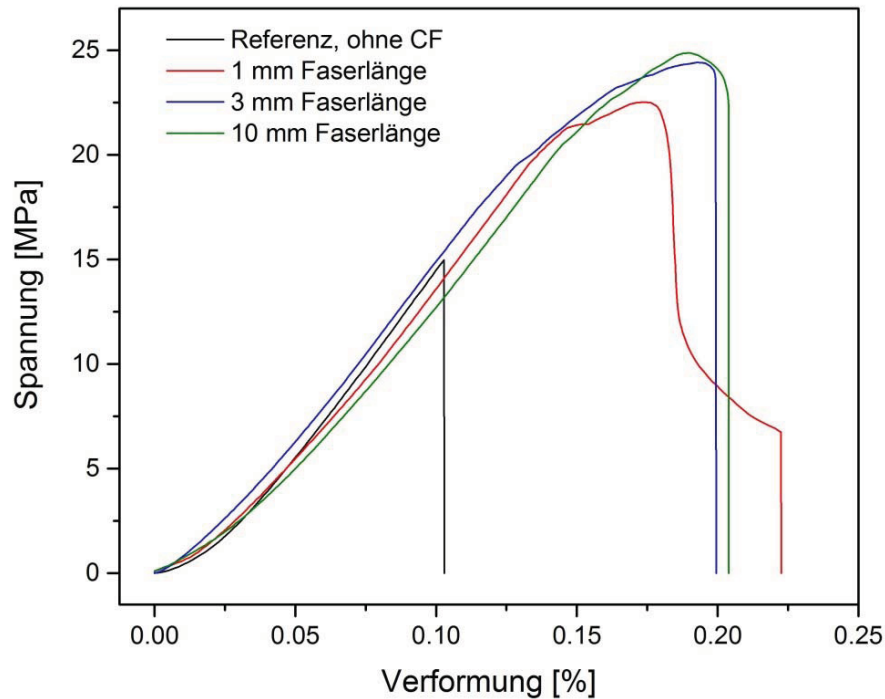


Abbildung 4-8: Spannungs-Verformungs-Diagramm von faserfreien und CF verstärkten Mörtelproben mit 1 bis 10 mm langen CF.

4.2.5 Diskussion

Die Analyse der Faserdispersion zeigt, dass bei 1 Vol.-% Fasergehalt bis etwa 3,0 mm Faserlänge die CF homogen in der Zementmatrix verteilt werden können. Trotz guter Faserdispersion weisen allerdings Proben mit zu kurzen CF (unter 3,0 mm), aufgrund einer unterkritischen Faserlänge, nur geringe Biegezugfestigkeit auf. Zwischen 3,0 und 6,0 mm Faserlänge ist ein Maximum der Biegezugfestigkeit festzustellen, da die kritische Faserlänge hier erreicht bzw. überschritten wird, wie auch die Analyse der Bruchmechanik zeigt. Über 6 mm Faserlänge sinkt trotz überkritischer Faserlänge die Biegezugfestigkeit wieder ab, da durch das Auftreten von Faseragglomerationen vermehrt Inhomogenitäten in den Verbundwerkstoff einbracht werden, wie durch die Analyse der Faserverteilung nachgewiesen werden kann. Da die einaxiale Druckfestigkeit bei 6,0 mm Faserlänge und 1 Vol.-% CF bereits leicht absinkt, können 3,0 mm lange CF für die untersuchte Mörtelmischung als optimaler Kompromiss von guter Faserdispersion, hoher Biegezug- und Druckfestigkeit gesehen werden.

4.3 Abhängigkeit der Biegezugfestigkeit von Zugfestigkeit und E-Modul der Kohlenstoffkurzfasern

4.3.1 Verwendete Fasern und Probenpräparation

Neben der CF Tenax HT C261, die hauptsächlich für die vorangegangenen Versuche verwendet wurde, sind für die Bewehrung von Portlandzementsystemen auch weitere CF-Typen denkbar, die mehr oder weniger abweichende mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit und E-Modul) besitzen. Tabelle 4-2 gibt einen Überblick über weitere Kohlenstofffasern und deren Eigenschaften, die nachfolgend ebenfalls als Verstärkungsfasern für Portlandzementmörtel untersucht wurden.

Tabelle 4-2: Verwendete Fasertypen und ihre Eigenschaften

Faserprobe	Durchmesser [μm]	Schnittlänge [mm]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]
Tenax-E STS40	7	3	4.000	240
Tenax-J UMS40	4,8	3	4.600	395
Tenax-E IMS65	5	3	6.000	290
Kreca KCF-100T	18	6	670	30
Torayca M60J	5	3	3.800	590

Da die verwendeten Fasern nicht als Schnittfasern verfügbar waren, wurden von einem Faserstrang mit einer Hebelschneidemaschine Kurzfasern mit der gewünschte Schnittfaserlänge hergestellt. Die Fasern wurden nicht weiter oberflächenbehandelt und damit (bis auf den Zuschnitt) so verwendet, wie vom Hersteller geliefert. Allen Mörtelproben wurde ein Gehalt von 1 Vol.-% CF zugemischt. Es wurde außerdem dieselbe Mörtelmischung wie bei den vorangegangenen Versuchen für dispergierte CF, verwendet (3.1.3). Die SMA beschränkt sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern. Probenanfertigung und -lagerung wurden, wie im Experimenterteil beschrieben, durchgeführt (vgl. 3.3.1.1 und 3.3.1.5).

4.3.2 Ergebnisse der statisch-mechanische Analysen

Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche sind Tabelle 4-3 zu entnehmen. Bis auf die Faser Kreca KCF-100T konnte bei allen getesteten Fasern eine deutliche Erhöhung der Biegezugfestigkeit, im Vergleich zu einer faserfreien Referenz, nachgewiesen werden. Tenax-E STS40, Tenax-J UMS40 und Tenax-E IMS65 zeigen mit etwa 24 MPa die höchsten Festigkeiten im Vergleich zur Referenz mit 15,6 MPa. Auch für die Torayca M60J Hochmodulfaser kann mit 21,5 MPa noch eine deutliche Steigerung der Biegezugfestigkeit festgestellt werden. Lediglich die Kreca KCF-100T Faser, die selbst nur geringe Zugfestigkeit und einen geringen E-Modul aufweist, kann mit nur 17,1 MPa die Festigkeit der Referenz nur geringfügig übertreffen.

Tabelle 4-3: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit CF verschiedener Zugfestigkeit und E-Modul

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz (faserfrei)	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1 Vol.-% CF-STS40	23,3 ± 1,2	15,5 ± 0,8
1 Vol.-% CF-UMS40	23,9 ± 0,9	15,9 ± 0,6
1 Vol.-% CF-IMS65	24,0 ± 1,1	16,0 ± 0,7
1 Vol.-% CF-KCF-100T	17,1 ± 1,4	11,4 ± 0,9
1 Vol.-% CF-M60J	21,5 ± 0,9	14,3 ± 0,6

4.3.3 Analyse der Bruchmechanik

Zur Analyse der Bruchmechanik wurden in Abbildung 4-9 die Spannungs-Verformungs-Kurven der Mörtelproben mit CF-STS40, CF-IMS65, CF-KCF-100T und CF-M60J dargestellt. CF-STS40 zeigt, wie schon in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, typisches Verhalten einer überkritischen Faserbewehrung mit linear-elastischer und anschließender plastischer Deformation. Werden nun CF mit deutlich höherem E-Modul verwendet (CF-M60J), so kann im Spannungs-Verformungs-Verhalten kaum mehr plastische Deformation vor dem Bruch festgestellt werden. Aufgrund der geringen Bruchdehnung der Fasern versagt der Faserverbundwerkstoff bei Überschreiten der Bruchlast der Fasern ebenfalls schlagartig. Werden statt hochmoduligen hochfeste CF eingesetzt (CF-IMS65), so zeigt die Spannungs-Verformungs-Kurve wiederum plastische Deformation, aber auch signifikantes Nachbruchverhalten. Daher kann darauf geschlossen werden, dass die hochfeste CF-IMS65 Faser bei der verwendeten Faserlänge von 3 mm noch nicht die kritische Faserlänge erreicht hat und durch Faserauszug die typischen Charakteristika (Nachrissverhalten) einer unterkritischen Faserbewehrung zu erkennen sind. Ebenfalls typische Eigenschaften einer unterkritischen Faserbewehrung zeigen die CF-KCF-100T, die im Vergleich zu den restlichen CF eine deutlich geringere Festigkeit und höhere Bruchdehnung besitzen. Diese CF vermögen den Zement-Komposit nur unwesentlich zu verstärken, da wohl aufgrund des geringen E-Moduls die Zementmatrix reißt, bevor die volle Tragfähigkeit der Fasern erreicht ist. Dies ist im Spannungs-Verformungs-Diagramm gut am Bruch der Mörtelprobe im linear-elastischen Verformungsbereich und anschließendem ausgeprägten Nachbruchverhalten zu erkennen.

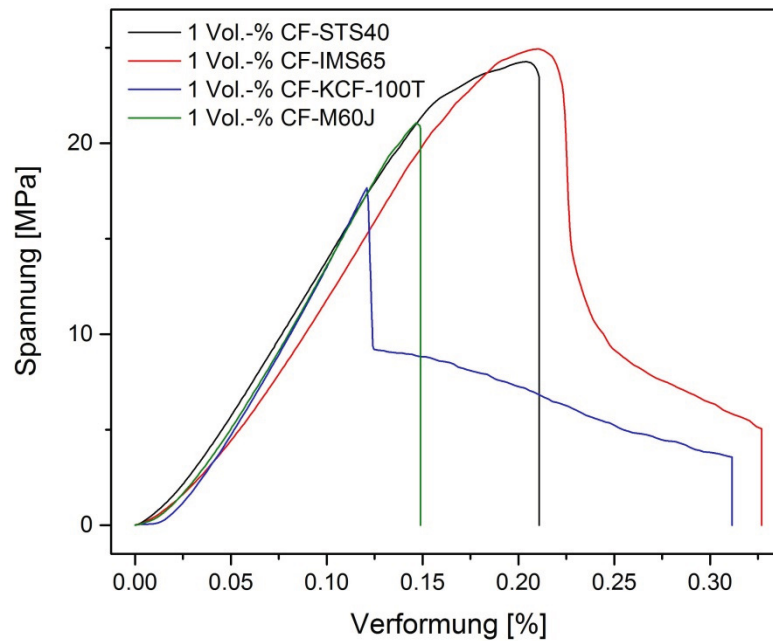


Abbildung 4-9: Spannungs-Verformungs-Diagramm von Mörtelproben mit CF unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften.

4.3.4 Diskussion

Die CF Tenax-E STS40, Tenax-J UMS40 und Tenax-E IMS65 weisen vergleichbare Länge-zu-Querschnitt-Verhältnisse auf, unterscheiden sich jedoch in Zugfestigkeit und im E-Modul. Tenax-E STS40 besitzt eine Zugfestigkeit von 4.000 MPa, Tenax-J UMS40 von 4.600 MPa und Tenax-E IMS65 von 6.000 MPa. Die ermittelten Biegezugfestigkeiten der Zement-Komposite wurden auch für Tenax-E IMS65 CF mit rund 24 MPa am höchsten und für Tenax-E STS40 mit 23,3 MPa etwas geringer ermittelt. Da die Fasern mit den höchsten E-Modulen (Tenax-J UMS40 und Torayca M60J mit 395 GPa bzw. 590 GPa) keineswegs die höchsten Festigkeiten aufweisen, ist davon auszugehen, dass ein E-Modul von 240 GPa ausreichend ist, um die Fasern im verwendeten Mörtel beim Biegezugversuch voll zu belasten, bevor sich erste Makrorisse im Zementstein bilden. Hingegen zeigt sich, dass bei geringer Zugfestigkeit und geringem E-Modul der CF auch die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben stark abnimmt. So wurde für die Kreca KCF-100T mit 630 MPa Zugfestigkeit und 30 GPa E-Modul eine Biegezugfestigkeit von nur 17,1 MPa für die untersuchten Mörtelproben ermittelt. Daraus kann geschlossen werden, dass CF mit einer Festigkeit um 4.000 MPa und einem E-Modul um 240 GPa eine hohe Biegezugfestigkeit in Portlandzementsystemen gewährleisten. Eine weitere Erhöhung von Zugfestigkeit und E-Modul der Fasern verbessert die Biegezugfestigkeit nur geringfügig und erscheint aufgrund höherer Marktpreise dieser CF nicht wirtschaftlich. Des Weiteren erscheint es nicht wirtschaftlich Fasern mit geringer Festigkeit und E-Modul zu verwenden, da bei mechanischen Testreihen kaum eine Steigerung der Biegezugfestigkeit nachgewiesen werden konnte.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zu dispergierten Kohlenstoffkurzfasern

Die Versuche zum Volumengehalt von CF in Mörtelproben zeigen, dass bis etwa 3 Vol.-% CF die Festigkeit der Mörtelproben stark erhöht werden kann. Über 3 Vol.-% CF steigt die Biegezugfestigkeit nur mehr geringfügig an, da die Faserdispersion stark beeinträchtigt wird. Daher kann ein Gehalt von 1 bis 3 Vol.-% CF für die untersuchten Mörtelproben als ideal festgestellt werden. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass Mörtelproben mit CF unter 3 mm Faserlänge, aufgrund einer unterkritischen Faserlänge, deutlich geringere Biegezugfestigkeit aufweisen als Mörtelproben mit CF über 3 mm Faserlänge. Wird die Faserlänge hingegen über 6 mm hinaus erhöht, so sinkt die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben ebenfalls wieder ab, da nun die Faserdispersion beeinträchtigt wird und es zur Ausbildung von Fasernestern kommt. Folglich kann für die verwendeten CF mit 7 µm Durchmesser eine Faserlänge zwischen 3 und 6 mm als optimal betrachtet werden. Für eine gute Biegezugfestigkeit (> 15 MPa) der Mörtelproben sollten CF mit etwa 3000 MPa Zugfestigkeit und 200 GPa E-Modul verwendet werden. Werden CF mit deutlich geringerer Zugfestigkeit und E-Modulen verwendet, so konnte nur eine geringfügige Steigerung der Biegezugfestigkeit der Mörtelproben, im Vergleich zu einer faserfreien Referenz, nachgewiesen werden.

5 Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern

Im folgenden Kapitel soll die Beschaffenheit der Faseroberfläche (Oberflächenchemie und Rauigkeit) verändert werden und die Auswirkungen auf die Biegezugfestigkeit von faserverstärkten Mörtelproben untersucht werden. Wie bei den Versuchen in Kapitel 4 wurden die CF nach der Oberflächenbehandlung in der Mörtelmischung homogen dispergiert. Auf eine detaillierte Analyse des Bruchverhaltens wurde aufgrund der Vielzahl an Versuchen verzichtet und lediglich die resultierenden Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben als Maßstab verwendet. Bei allen Versuchen kam die Faser Toho Tenax HT C261 mit einer Faserlänge von 3 mm und einem Faserdurchmesser von 7 μm zum Einsatz. Um den Einfluss der Fasereigenschaften, im Vergleich zu einer faserfreien und unbehandelten Faserreferenz, evaluieren zu können, wurden zunächst Vergleichsproben angefertigt. Dabei wurde, wie in Kapitel 4, die „Mörtelmischung für dispergierte CF“ (vgl. 3.1.3) verwendet. Probenanfertigung und -lagerung für die SMA wurden, wie im Experimentaltail beschrieben, durchgeführt (vgl. 3.3.1.1 und 3.3.1.5). Die 3-Punkt Biegezugfestigkeit wurde nach 28 Tagen an $60 \times 13 \times 6 \text{ mm}$ ($\pm 0,3 \text{ mm}$) Prüfkörpern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Für die faserfreie Referenzprobe wurde eine Biegezugfestigkeit von 15,6 MPa ermittelt. Außerdem wurden 2 Proben angefertigt, denen 1 Vol.-% CF ohne weitere Oberflächenmodifizierung zugemischt wurden. CF-EP ist von einer Schlichte für duroplastische Harze umgeben und CF-Gly trägt einen Präparationsauftrag aus Glycerin, der sich in wässriger Lösung auflösen und so die Faseroberfläche freigeben soll. Beide Referenzproben erreichten eine Biegezugfestigkeit von knapp unter 25 MPa, wie Tabelle 5-1 entnommen werden kann.

Tabelle 5-1: 28 d-Biegezugfestigkeiten von faserfreien Mörtelproben und mit 1 Vol.-% unbehandelten CF

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz ohne CF	15,6 \pm 0,9	10,4 \pm 0,6
1 Vol.-% CF-EP	25,1 \pm 2,4	16,7 \pm 1,6
1 Vol.-% CF-Gly	25,2 \pm 1,5	16,8 \pm 1,0

5.1 Gasphasenfunktionalisierung von Kohlenstofffasern für optimiertes Verbundverhalten von Faser und Zementmatrix

Als erste Methode wird die Gasphasenfunktionalisierung thematisiert, durch die mittels eines thermischen oder eines Plasmaprozesses funktionelle Gruppen auf der Faseroberfläche aufgebracht werden sollten. Vorteil der Gasphasenfunktionalisierung ist, dass die Schnittfasern kaum mechanisch beansprucht werden und so eine Bildung von Faseragglomerationen vermieden werden kann. Faseragglomerationen beeinträchtigen die Dispersion der Fasern in der Zementmischung deutlich und können sogar eine homogene Dispersion der Fasern unmöglich machen. Neben der besseren Einmischbarkeit von gasphasenfunktionalisierten Fasern in zementäre Bindemittelsysteme ist ebenso die Kosteneffizienz zu nennen, da bis auf die Prozessgase weder Lösemittel noch Chemikalien verbraucht werden. Des Weiteren ist es, zumindest bei einer oxidativen Behandlung im Muffelofen, möglich große Fasermengen zu modifizieren, da nicht auf maximale Volumina von Laborgeräten (z.B. Reaktionsgefäße, Trichter, Waschflaschen) geachtet werden muss.

5.1.1 Thermische Behandlung

Die oxidative Behandlung der CF in einem Röhrenofen erfolgte wie im Experimentaltail beschrieben (vgl. 3.2.1). Wie Abbildung 5-1 zeigt, wird bei der Erhitzung einer unbehandelten CF mit vorhandener Schlichte ab etwa 200 °C die Schlichte zersetzt. Die Entschlichtung ist mit einem Massenverlust von 1,1 % bei einer Temperatur von 375 °C abgeschlossen. Nach dem Entfernen der Schlichte schließt in oxidativer Atmosphäre bei über 375 °C die Funktionalisierung der Faseroberfläche an, bei der Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie Lactone und Quinone, auf der Faseroberfläche gebildet werden [143]. Bis 500 °C kann ein weiterer Gewichtsverlust von 0,6 % festgestellt werden. Über 500 °C setzt eine rasche Oxidation der Faseroberfläche ein, die der beginnenden „Verbrennung“ der Faser entspricht [144].

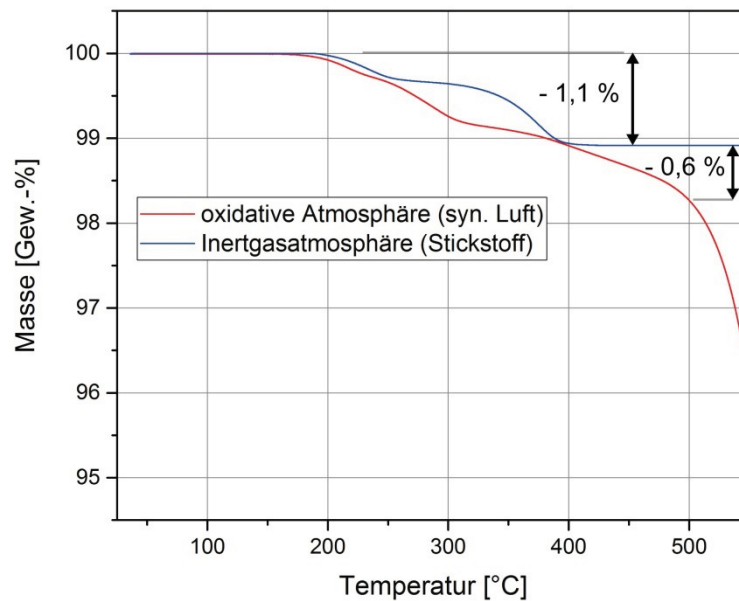


Abbildung 5-1: TGA-Messung von CF-EP in synthetischer Luft (80 % N₂ und 20 % O₂) und Stickstoff von RT bis 550 °C. Ab etwa 200 °C beginnt die Zersetzung der Schlichte, die bei etwa 375 °C abgeschlossen ist. In syn. Luft erfolgt anschließend eine Oxidation der Faseroberfläche.

Um die Funktionalisierung der Oberfläche der CF bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen untersuchen zu können, wurden die CF auf verschiedene Endtemperaturen erhitzt (siehe Tabelle 5-2). Diese wurden unter Sauerstoffatmosphäre zwischen 300 °C und 500 °C oxidativ behandelt. Ebenso wurde eine Probe in nicht-oxidativer Atmosphäre (N₂ als Inertgasatmosphäre) thermisch bei 450 °C behandelt, um ein thermisches Entfernen der Schlichte ohne Oberflächenoxidation untersuchen zu können.

Tabelle 5-2: Reaktionsparameter der im Ofen thermisch behandelten CF

Faserprobe	Prozessgas	Heizrate [°C·h ⁻¹]	Endtemperatur [°C]
CF-N-450	Stickstoff	250	450
CF-O-300	Syn. Luft	250	300
CF-O-350	Syn. Luft	250	350
CF-O-400	Syn. Luft	250	400
CF-O-425	Syn. Luft	250	425
CF-O-450	Syn. Luft	250	450
CF-O-500	Syn. Luft	250	500

5.1.1.1 Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Analysen in Tabelle 5-3 zeigen, dass die thermisch in Inertgasatmosphäre entschlichtete Referenzfaser eine Sauerstoffkonzentration von 6,3 % auf der Faser-

oberfläche aufweist. Wird oxidativ bei 400 °C behandelt, so steigt der Sauerstoffanteil der Oberfläche auf 8,0 % an, wobei nicht nur der Gesamtanteil an Sauerstoff ansteigt, sondern auch ein erhöhter Anteil an Carbonyl- und Carboxylgruppen, im Vergleich zur thermisch entschlichteten CF, nachgewiesen werden konnte. Werden die CF bei 500 °C oxidiert, so steigt der Gesamtanteil Sauerstoff auf der Faseroberfläche weiter auf 9,8 %, wobei nun auch der Anteil an Stickstoff deutlich, von etwa 1 % (CF-N-450 und CF-O-400), auf 3,5 % (CF-O-500) ansteigt. Der erhöhte Stickstoffgehalt der Faseroberfläche kann durch den vermehrten Abtrag der Faseroberfläche bei höheren Temperaturen erklärt werden (vgl. Abbildung 5-1), wodurch zunehmend das Faserinnere freigelegt wird, das höhere Stickstoffkonzentrationen aufweist, die als Rückstände des PAN-Ausgangsmaterials bei der Carbonisierung im Inneren der CF zurückbleiben. Die Detailanalyse der Sauerstofffunktionen zeigt, dass das thermische Entschlichten vor allem zu Hydroxylfunktionen (ca. 90 %) auf der Faseroberfläche führt, wohingegen durch die thermische Oxidation höhere Anteile an Carbonyl- (ca. 20 %) und Carboxylfunktionen (ca. 20 %) auf der Faseroberfläche eingeführt werden.

Tabelle 5-3: XPS-Analyse des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteils der Faseroberfläche von thermisch behandelten CF

Faserprobe	C-Anteil gesamt [%]	N-Anteil gesamt [%]	O-Anteil gesamt [%]	Anteil C-O [%]	Anteil C=O [%]	Anteil COOH [%]
CF-N-450	92,8	0,9	6,3	87	3	10
CF-O-400	90,9	1,1	8,0	65	16	19
CF-O-500	86,7	3,5	9,8	60	22	18

5.1.1.2 Analyse der Faseroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie

Neben der Erhöhung des Sauerstoffanteils der CF-Oberfläche, kann durch eine oxidative Behandlung ebenso die Rauigkeit der Faseroberfläche beeinflusst werden, indem einzelne Kohlenstoffschichten aus den äußeren Kohlenstoffschichten der CF entfernt werden, während andere auf der Faser zurückbleiben. Abbildung 5-2 zeigt AFM-Aufnahmen einer unbehandelten CF im Vergleich zu CF, die bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden. Des Weiteren wurde anhand der AFM-Scans die Rauigkeit der Faseroberfläche bestimmt (vgl. 3.4.2). Für unbehandelte CF wurde dabei eine mittlere Oberflächenrauigkeit von $16,1 \pm 2,0$ nm bestimmt. Für thermisch behandelte CF bei 300 °C und 400 °C wurden ähnliche Rauigkeitswerte der Oberfläche mit $16,2 \pm 1,3$ nm und $17,8 \pm 2,7$ nm festgestellt. Dies ist auch aus den AFM-Aufnahmen ersichtlich, die ein ähnliches Bild der Faseroberfläche für unbehandelte CF und bei 300 und 400 °C behandelte CF zeigen (Abbildung 5-2a-c). Hingegen ist schon auf den AFM-Aufnahmen (Abbildung 5-2d) der bei 500 °C behandelten CF erkennbar, dass die Faseroberfläche eine Glättung zeigt, die durch den erhöhten Materialabtrag bei 500 °C

erklärt werden kann. Auch die Analyse der Rauigkeit zeigt mit einem R_q -Wert von nur mehr $5,7 \pm 0,9$ nm, dass die Oberfläche der CF-O-500 messbar geglättet wurde. Alle Ergebnisse der Rauigkeitsmessungen sind im Anhang (Tabelle 0-1) aufgelistet.

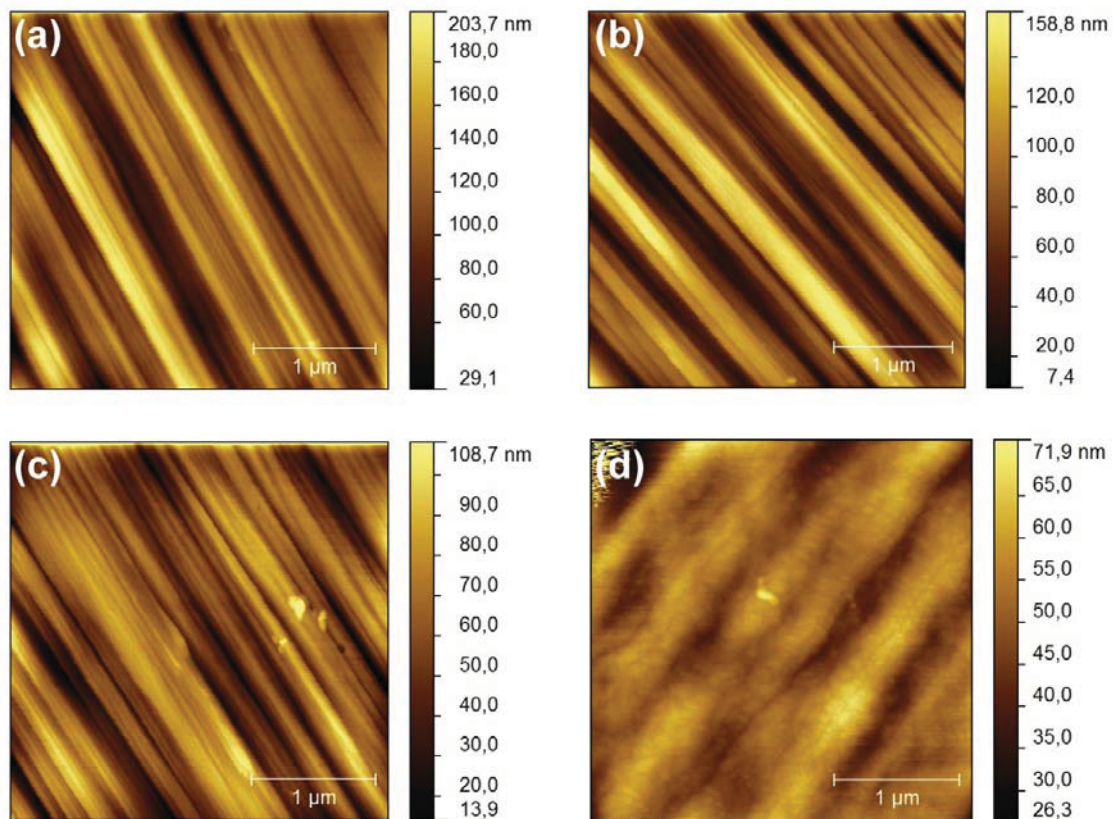


Abbildung 5-2: ACAFM-Aufnahmen (Untergrund geglättet) der im Ofen behandelten CF. (a) Unbehandelte CF mit EP-Schichte auf der Faseroberfläche, (b) thermisch behandelte CF bei 300 °C, (c) thermisch behandelte CF bei 400 °C und (d) thermisch behandelte CF bei 500 °C.

5.1.1.3 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Die Anfertigung und Lagerung der Proben für die SMA wurde, wie im Experimententeil beschrieben, durchgeführt (vgl. 3.3.1.1 und 3.3.1.5). Allen Mörtelproben wurde ein Gehalt von 1 Vol.-% CF zugemischt. Die verwendete „Mörtelmischung für dispergierte CF“ ist 3.1.3 zu entnehmen. Die SMA beschränkt sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern. Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche sind in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Entschlichtete CF (CF-N-450) zeigen mit 26,7 MPa eine etwas höhere Biegezugfestigkeit als die 25,1 MPa, die für unbehandelte CF ermittelt wurden (Tabelle 5-1). Werden die CF oxidativ im Ofen behandelt so ist zunächst ein Trend zu höheren Biegezugfestigkeiten bei höherer Endtemperatur zu erkennen. Ein Maximum erreicht die Biegezugfestigkeit bei 425 °C behandelten CF mit 28,5 MPa (CF-O-425). Eine weitere Erhöhung der Behandlungstemperatur über 425 °C hinaus führt hingegen wieder zu einem Rückgang der Biegezugfestigkeit, wobei bei 500 °C behandelte CF (CF-O-500) mit nur mehr 21,8 MPa eine geringere Biegezugfestigkeit als unbehandelte oder entschlichtete CF zeigen.

Tabelle 5-4: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit thermisch behandelten CF

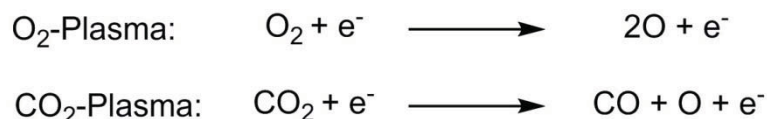
Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz ohne CF	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1 Vol.-% CF-EP	25,1 ± 2,4	16,7 ± 1,6
1 Vol.-% CF-N-450	26,6 ± 2,1	17,7 ± 1,4
1 Vol.-% CF-O-300	25,4 ± 2,3	16,9 ± 1,5
1 Vol.-% CF-O-350	25,2 ± 4,1	16,8 ± 2,7
1 Vol.-% CF-O-400	27,0 ± 2,9	18,0 ± 1,9
1 Vol.-% CF-O-425	28,5 ± 2,4	19,0 ± 1,6
1 Vol.-% CF-O-450	27,0 ± 2,9	18,0 ± 1,9
1 Vol.-% CF-O-500	21,8 ± 1,8	14,5 ± 1,2

5.1.1.4 Diskussion

Die XPS-Analysen zeigen, dass durch eine thermische Behandlung der CF die Sauerstoffkonzentration auf der Faseroberfläche erhöht werden kann. Höhere Temperaturen (bis 500 °C) führen dabei auch zu einem höheren Anteil an Sauerstoff auf der CF-Oberfläche. Dieser Befund deckt sich mit den Literaturergebnissen, da hier ebenfalls bei höheren Endtemperaturen der thermischen Behandlung von CF eine höhere Sauerstoffkonzentration auf der Faseroberfläche festgestellt werden kann [58]. Jedoch weisen die TGA- und AFM-Analysen darauf hin, dass zu hohe Temperaturen (> 500 °C) auch zu einem signifikanten Materialabtrag der CF führen, der sich in der TGA-Analyse mit 0,6 % Massenverlust und auf AFM-Aufnahmen mit einer deutlich geglätteten Faseroberfläche bemerkbar macht. Der hohe Materialabtrag geht mit einer mechanischen Destabilisierung (Schädigung) der Faser einher, die dadurch beim Einmischen in Mörtelproben geringere Biegezugfestigkeiten zeigen, als es bei Fasern der Fall ist, die bei geringeren Temperaturen im Ofen oxidiert wurden. Da die Schlichte der CF erst ab etwa 400 °C vollständig entfernt werden konnte (vgl. Abbildung 5-1), zeigen Fasern, die bei 300 °C und 350 °C thermisch behandelt wurden, im Rahmen der Messgenauigkeit identische Biegezugfestigkeit in Mörtelproben wie Fasern, die den Mörtelproben unbehandelt zugemischt werden. Daher kann eine Temperatur zwischen 400 °C und 450 °C als optimales Fenster einer erfolgreichen thermischen Behandlung der CF genannt werden, bei der die Schlichte entfernt und die Oberfläche funktionalisiert wird ohne die CF selbst zu schädigen. Die höchste Biegezugfestigkeit wird für Mörtelproben festgestellt, denen bei 425 °C behandelte CF zugemischt werden. Außerdem zeigen CF, die in Inertgasatmosphäre entschlichtet werden (450 °C) ebenfalls höhere Biegezugfestigkeit als unbehandelte Proben.

5.1.2 Plasmabehandlung

Als Plasma wird ein Teilchengemisch auf atomar-molekularer Ebene bezeichnet, dessen Bestandteile aus teilweise geladenen Komponenten, Ionen und Elektronen bestehen [145]. Nach *Zaldivar et al.* kommt es zu den in Schema 5-1 dargestellten Gasphasenreaktionen, bei denen hoch reaktive Radikale gebildet werden [146, 147]:



Schema 5-1: Gasphasenreaktionen im O₂ bzw. CO₂-Plasma.

Die gebildeten Radikale im Plasma sind nun in der Lage entweder die aromatischen Kohlenstoffstrukturen der CF zu öffnen oder direkt an schon vorhandenen Fehlstellen auf der Faseroberfläche anzugreifen [148]. Der detaillierte Verlauf der Reaktion verläuft zum einen über Ionen- und zum anderen über Radikalbildung [145, 147]. Der exakte Reaktionsmechanismus ist allerdings äußerst komplex und kann nur schwerlich im Detail vorhergesagt werden [149]. Bei der Plasmabehandlung spielen zwei konkurrierende Effekte eine Rolle. Es werden oberflächennahe Kohlenstoffatome durch das sog. Plasmaätzen von der Faseroberfläche entfernt und als Gas (z.B. CO oder CO₂) aus dem Reaktionsraum geleitet. Außerdem wird die Faseroberfläche durch das Aufbringen von funktionellen Gruppen aktiviert, wodurch eine Veränderung der Oberflächenchemie der CF erreicht werden kann [17, 61, 150].

Erzeugt wurde das Plasma bei den durchgeführten Versuchen in einer Vakuumkammer mittels eines Mikrowellengenerators. Es wurden dabei die drei Prozessgase O₂, CO₂ und NH₃ eingesetzt, die sich zunächst in der Reaktivität des resultierenden Plasmas unterscheiden. O₂-Plasma weist dabei die höchste Reaktivität auf und neigt daher stärker zum Prozess des Plasmaätzens, also dem Abtrag von Material von der Faseroberfläche, als es für CO₂- oder NH₃-Plasma der Fall ist [151]. Des Weiteren werden für die verwendeten Prozessgase die Bildung unterschiedlicher funktioneller Gruppen an der Faseroberfläche erwartet. Für O₂- wie auch CO₂-Plasma ist die Bildung von Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen wie auch Lactone und Quinone typisch [17]. Hingegen sind für NH₃-Plasmabehandlungen vor allem Amine und Imine auf den behandelten Oberflächen nachgewiesen worden [17]. Neben unterschiedlichen Prozessgasen soll auch die Auswirkung von Behandlungsdauer und Energie des Plasmagenerators untersucht werden. Alle Fasern wurden vor der Plasmabehandlung thermisch in N₂-Atmosphäre entschlichtet, um die vom Hersteller aufgebrachte Imprägnierung von der Faseroberfläche zu entfernen (vgl. 5.1.1). Die genauen Behandlungsparameter sind Tabelle 5-5 zu entnehmen.

Tabelle 5-5: Parameter der Plasmabehandlung der CF

Faserprobe	Prozessgas	Generator	Leistung [W]	Dauer [min]
CF-P-O-50-2	Sauerstoff	RF	50	2
CF-P-O-150-2	Sauerstoff	RF	150	2
CF-P-O-300-2	Sauerstoff	RF	300	2
CF-P-O-50-6	Sauerstoff	RF	50	6
CF-P-O-50-18	Sauerstoff	RF	50	18
CF-P-CO-50-2	Kohlenstoffdioxid	RF	50	2
CF-P-CO-150-2	Kohlenstoffdioxid	RF	150	2
CF-P-CO-300-2	Kohlenstoffdioxid	RF	300	2
CF-P-CO-50-6	Kohlenstoffdioxid	RF	50	6
CF-P-CO-50-18	Kohlenstoffdioxid	RF	50	18
CF-P-NH-300-8	Ammoniak	RF	300	8

5.1.2.1 Analyse mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Ergebnisse der XPS-Analysen sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Als Referenzfaser dient die thermisch entschlichtete CF, die als Ausgangsfaser für die Plasmabehandlung verwendet wurde. Sowohl mit der O₂- als auch der CO₂-Plasmabehandlung kann der Sauerstoffanteil auf der Faseroberfläche, im Vergleich zur Ausgangsfaser mit 6,3 %, deutlich auf 11,9 % bzw. 14,8 % gesteigert werden. Neben dem Gesamtanteil an Sauerstoff wird durch O₂- und CO₂-Plasma auch der Anteil an Carbonyl- und Carboxylfunktionen von rund 13 % auf über 50 % gesteigert. Bemerkenswert ist, dass durch CO₂-Plasma der Stickstoffanteil von 0,9 % der Referenzfaser auf 2,7 % der behandelten CF erhöht wurde. Dabei ist davon auszugehen, dass bei der Plasmabehandlung durch Undichtigkeiten Luftstickstoff in die Plasmakammer eingedrungen ist und kein reines CO₂, sondern ein Mischplasma aus CO₂ und N₂ angeregt wurde. Wie zu erwarten, zeigen die im NH₃-Plasma behandelten CF einen deutlich erhöhten Stickstoffgehalt von 6,7 % im Vergleich zu 0,9 % der Ausgangsfaser. Obwohl das Prozessgas keinen Sauerstoff enthielt, zeigt die NH₃ behandelte CF einen leicht erhöhten Sauerstoffgehalt (8,0 % im Vergleich zu 6,3 % der Ausgangsfaser) auf der Faseroberfläche. Daher kann auch hier davon ausgegangen werden, dass Undichtigkeiten für das Eindringen von Luftsauerstoff in die Plasmakammer verantwortlich sind und so die Saustoffkonzentration auf der Faseroberfläche leicht erhöht wurde. Auf ein Detailspektrum des Kohlenstoffpeaks wurde hier verzichtet, da bei den mechanischen Testreihen lediglich die Auswirkung einer erhöhten Konzentration an Stickstofffunktionen auf der Faseroberfläche untersucht werden sollte.

Tabelle 5-6: XPS-Analyse des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteils der Faseroberfläche von im Plasma behandelten CF

Faserprobe	C-Anteil gesamt [%]	N-Anteil gesamt [%]	O-Anteil gesamt [%]	Anteil C-O [%]	Anteil C=O [%]	Anteil COOH [%]
CF-N-450	92,8	0,9	6,3	87	3	10
CF-P-O-50-6	87,2	0,9	11,9	45	31	24
CF-P-CO-300-2	82,5	2,7	14,8	47	26	27
CF-P-NH-300-8	85,3	6,7	8,0	-	-	-

5.1.2.2 Analyse der Faseroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie

Für eine Auswahl der plasmabehandelten CF wurde die Rauigkeit der CF-Oberfläche im AFM untersucht. In Abbildung 5-3 sind die AFM-Scans einer entschlichteten CF (CF-N-450), einer im O₂-Plasma (CF-P-O-300-2), einer im CO₂-Plasma (CF-P-CO-300-2) und einer im NH₃-Plasma behandelten CF (CF-P-NH-300-8) dargestellt. Auch für die plasmabehandelten CF wurde anhand der AFM-Aufnahmen die Rauigkeit der Faseroberfläche bestimmt (vgl. 3.4.2). Für entschlichtete CF wurde dabei die höchste Oberflächenrauigkeit von $16,4 \pm 0,7$ nm gemessen. Bei CO₂-Plasma und NH₃-Plasma behandelten CF lag die Rauigkeit bei $15,0 \pm 1,3$ nm bzw. $15,0 \pm 0,5$ nm. Im O₂-Plasma behandelte CF zeigten mit $6,8 \pm 2,1$ nm die geringste gemessene Rauigkeit. Die AFM-Scans zeigen auch optisch, dass bei entschlichteten, CO₂-Plasma und NH₃-Plasma behandelten CF kaum Unterschiede zwischen den CF erkennbar sind (Abbildung 5-3a,c,d). Die im O₂-Plasma behandelte CF zeigt hingegen schon optisch auf den AFM-Aufnahmen eine deutlich glattere Oberfläche, die wie bei den bei 500 °C im Ofen behandelten CF (vgl. Abbildung 5-2d), durch hohen Materialabtrag im O₂-Plasma erklärt werden kann. Die Glättung der Oberfläche deckt sich mit den Beobachtungen anderer Autoren zur O₂-Plasmabehandlung von CF [152]. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Rauigkeitsmessungen ist in Tabelle 0-1 im Anhang zu finden.

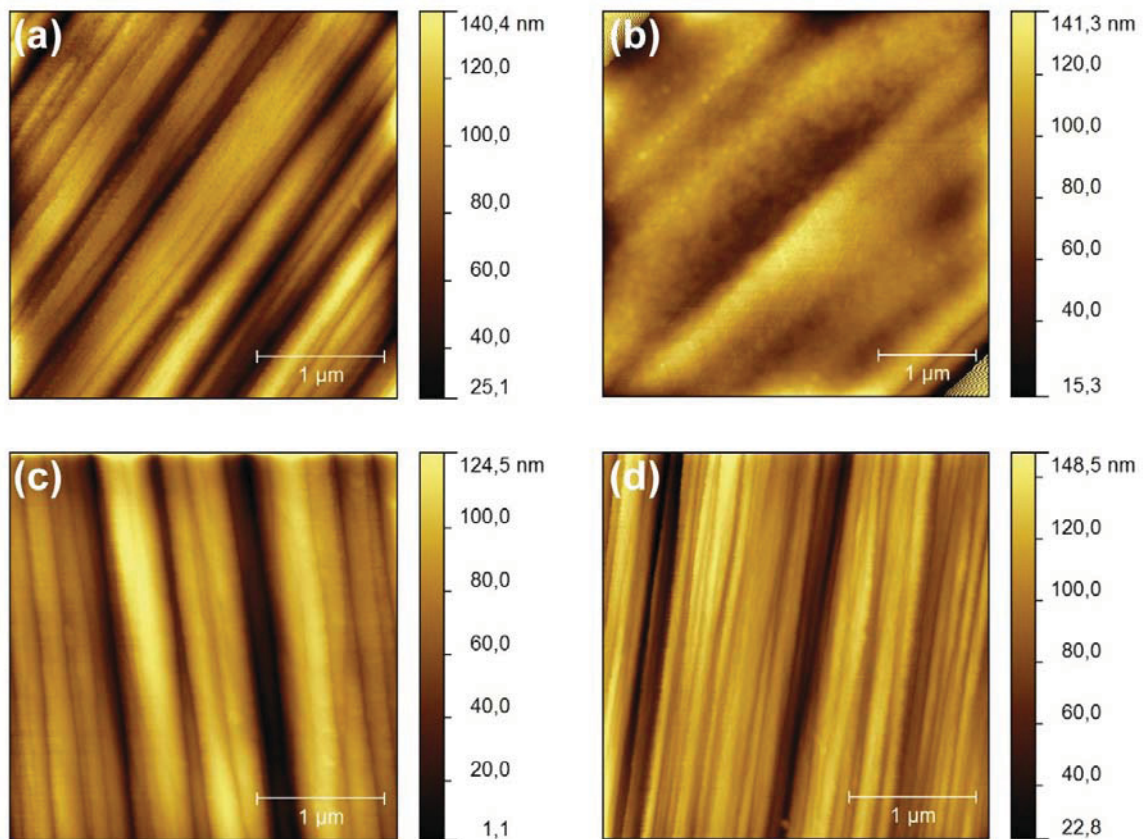


Abbildung 5-3: ACFM-Aufnahmen (untergrundkorrigiert) der im Plasma behandelten CF. (a) Entschlichtete CF vor der Plasmabehandlung (CF-N-450) (b) im Sauerstoffplasma behandelte CF (CF-P-O-300-2), (c) im Kohlenstoffdioxidplasma behandelte CF (CF-P-CO-300-2) und (d) im Ammoniakplasma behandelte CF (CF-P-NH-300-8).

5.1.2.3 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Die Anfertigung und Lagerung der Mörtelproben für die SMA wurde, wie im Experimentaltenteil unter 3.3.1.1 und 3.3.1.5 beschrieben, durchgeführt. Die Zusammensetzung der verwendeten „Mörtelmischung für dispergierte CF“ ist 3.1.3 zu entnehmen. Allen Mörtelproben wurde ein Gehalt von 1 Vol.-% CF zugemischt. Die SMA beschränkt sich wie bei den thermisch behandelten CF auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern. Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche sind Tabelle 5-7 zu entnehmen. Mörtelproben mit im Sauerstoffplasma behandelten CF zeigen Biegezugfestigkeiten zwischen 24,9 und 26,7 MPa. Die höchste Biegezugfestigkeit von 26,7 MPa wurde mit CF erreicht, die relativ kurz (2 Minuten) und bei geringer Energie (50 W) behandelt wurden. Wird die Energie des Plasmagenerators oder die Behandlungsdauer der CF erhöht, so sinkt die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben stets ab. Im Vergleich zu Mörtelproben mit unbehandelten CF (Tabelle 5-1) kann eine O₂-Plasmabehandlung der CF die Festigkeit erhöhen, jedoch wird mit dieser Behandlungsmethode nicht die Festigkeit erreicht, die mit thermisch behandelten CF erreicht werden konnte (Tabelle 5-4). Für Mörtelproben, die mit CO₂-Plasma behandelten CF hergestellt wurden, wurden Biegezugfestigkeiten von 21,0 bis 23,7 MPa ermittelt. Die höchste Festigkeit für CO₂-Plasma-behandelte Fasern wurde

mit Mörtelproben erreicht, die mit CF bei 150 W und 2 Minuten Behandlungsdauer angefertigt wurden. Höhere und geringere Plasmaenergien oder längere Behandlungsdauern führten beim CO₂-Plasma zu einer geringeren Biegezugfestigkeit des CFRC. Damit liegen alle Mörtelproben mit im CO₂-Plasma behandelten CF unter den Werten, die Mörtelproben mit unbehandelten CF erreichten (Tabelle 5-1). CF, die im NH₃-Plasma behandelt wurden, zeigen ebenfalls eine vergleichsweise geringe Biegezugfestigkeit von nur 21,4 MPa und liegen damit ebenfalls unter den Werten der Referenzmörtelproben, die mit unbehandelten CF hergestellt wurden.

Tabelle 5-7: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit plasmabehandelten CF

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz ohne CF	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1 Vol.-% CF-EP	25,1 ± 2,4	16,7 ± 1,6
1 Vol.-% CF-P-O-50-2	26,7 ± 2,0	17,8 ± 1,3
1 Vol.-% CF-P-O-150-2	24,9 ± 3,5	16,6 ± 2,3
1 Vol.-% CF-P-O-300-2	25,1 ± 1,7	16,7 ± 1,1
1 Vol.-% CF-P-O-50-6	25,7 ± 3,2	17,1 ± 2,1
1 Vol.-% CF-P-O-50-18	24,9 ± 0,9	16,6 ± 0,6
1 Vol.-% CF-P-CO-50-2	21,5 ± 1,8	14,3 ± 1,2
1 Vol.-% CF-P-CO-150-2	23,7 ± 3,0	15,8 ± 2,0
1 Vol.-% CF-P-CO-300-2	22,2 ± 3,5	14,8 ± 2,3
1 Vol.-% CF-P-CO-50-6	22,2 ± 2,4	14,8 ± 1,6
1 Vol.-% CF-P-CO-50-18	21,0 ± 1,5	14,0 ± 1,0
1 Vol.-% CF-P-NH-300-8	21,6 ± 2,3	14,4 ± 1,5

5.1.2.4 Diskussion

Anhand der XPS-Analysen kann nachgewiesen werden, dass die Plasmabehandlungen erfolgreich durchgeführt und dass funktionelle Gruppen durch den Plasmaprozess auf die Faseroberfläche aufgebracht werden konnten. Eine Veränderung der Morphologie der Faseroberfläche durch eine Plasmabehandlung kann nur für die mit Sauerstoffplasma behandelten CF festgestellt werden, bei denen durch eine lange Behandlungsdauer oder hohe Plasmaenergie die Faseroberfläche geglättet wird. Die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben hängt stark von der Plasmabehandlung der Faser ab. So zeigen mit NH₃- und CO₂-Plasma behandelte CF deutlich geringere Biegezugfestigkeiten als Proben, die im O₂-Plasma behandelt wurden. Es ist daher davon auszuge-

hen, dass ein erhöhter Stickstoffanteil, wie er für diese CF mittels XPS auf der Faser-oberfläche festgestellt wurde, die chemische Bindung der Faser an die Zementmatrix negativ beeinflusst. Die O₂-Plasmabehandlung stellt damit die einzig erfolgreiche Plasmabehandlung dar, wobei auch hier eine Feinabstimmung der Parameter nötig ist, um eine höhere Festigkeit der Mörtelproben zu erreichen, wie es mit unbehandelten CF ebenfalls gelingt. Lange Behandlungsdauern führen ebenso wie hohe Generator-energien zu vermehrtem Materialabtrag an der Faseroberfläche, jedoch erreicht die Sauerstoffkonzentration der Faseroberfläche schon nach einer Minute Behandlungsdauer und 50 W Plasmaenergie eine Sättigung [61, 153-155]. Folglich ist eine kurze Behandlungsdauer von wenigen Minuten zusammen mit einer geringen Generatorleistung zu bevorzugen, um einerseits die Faseroberfläche zu funktionalisieren und gleichzeitig zu verhindern, dass die Faser selbst durch hohen Materialabtrag Schaden nimmt. Auch wenn gleichzeitig ein hoher Anteil an Carbonyl- und Carboxylfunktionen erreicht wird, ist außerdem darauf zu achten, dass der Anteil an Stickstofffunktionen auf der Faseroberfläche möglichst gering gehalten wird, da sich diese negativ auf die Einbindung in die Zementmatrix auswirken.

5.2 Beschichtung von Kohlenstofffasern für optimiertes Verbundverhalten von Faser und Zementmatrix

Anstatt die Oberfläche von CF direkt zu funktionalisieren, kann die Faseroberfläche auch mit einer Beschichtung versehen werden, um das Einbindeverhalten in zementäre Bindemittelsysteme zu beeinflussen. Da die verwendeten Kohlenstofffasern (Zugfestigkeit: 4000 MPa, E-Modul: 238 GPa) deutlich abweichende mechanische Parameter im Vergleich zur Zementmatrix (Zugfestigkeit: ca. 5 MPa, E-Modul: ca. 20 GPa [29]) aufweisen, setzt eine Rissbildung bei mechanischer Belastung in der Regel an der Grenzfläche von der Faser zur Matrix an [156-159]. Entlang der Grenzfläche wird nach der Lockerung des Verbunds die Faser von der Matrix abgelöst, wodurch der fortschreitende Riss den Verbund weiterer Fasern zur Matrix lockert und sich damit weiter ausbreiten kann (vgl. Abbildung 5-4).

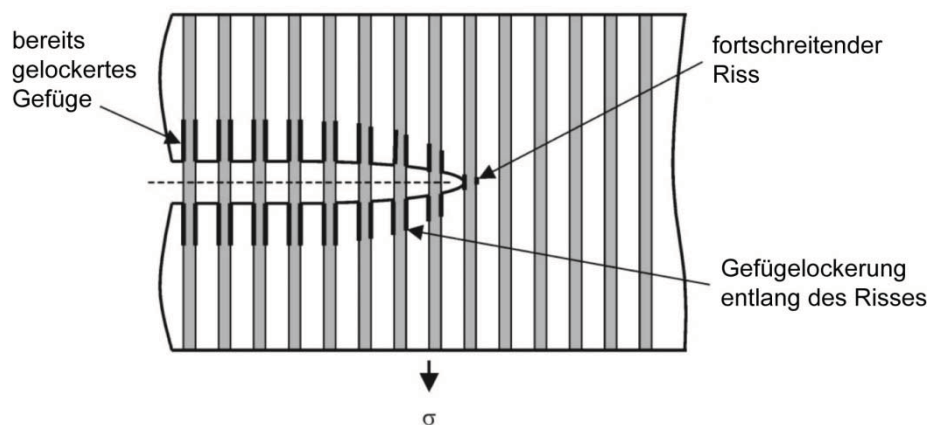


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der Gefügelockerung entlang der Grenzzone von Faser (grau) und Matrix (weiß) bei Zugbelastung σ (nach Lit. [158]).

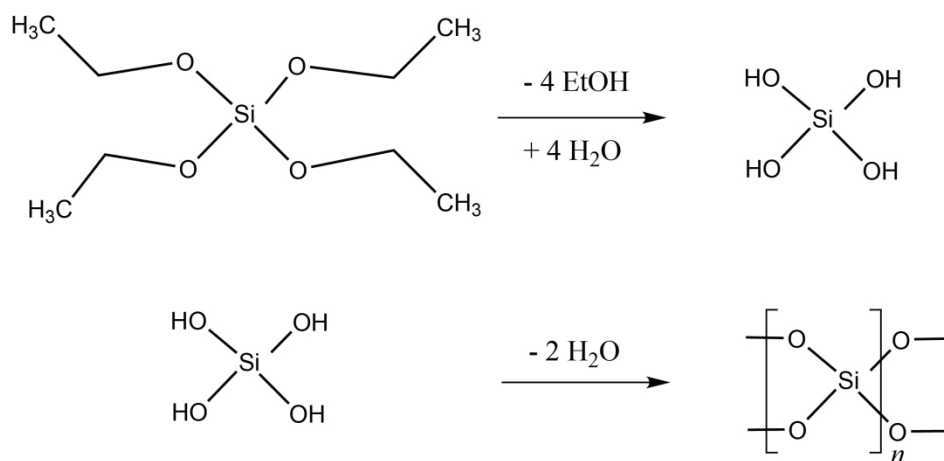
Eine Beschichtung der Faser könnte daher als „Vermittlerschicht“ zwischen den beiden Materialien (CF und Zementstein) wirken und die Faser-Matrix-Anbindung folglich verbessern. Ähnliche Konzepte der Faserbeschichtung wurden bereits für faserverstärkte Keramiken erfolgreich angewendet [159-162].

Außerdem ist es durch eine Beschichtung möglich, die Rauigkeit der Faser zu erhöhen, um den (rein mechanischen) Auszugswiderstand nach einer Gefügelockerung zu vergrößern. Dieser Ansatz wurde mittels einer Beschichtung auf Basis von Polyanilin zur Erhöhung der Faserrauigkeit untersucht. Ebenso ist denkbar, die Oberflächenchemie der Faser durch die Beschichtung so zu verändern, dass ein verbesserter chemischer Verbund der Faseroberfläche zur Zementmatrix bei der Hydratisierung des Zements entsteht. Dieser Ansatz, eine Silicat-Beschichtung für besseres chemisches Einbindeverhalten, wurde ebenso untersucht und wird im Folgenden beschrieben.

5.2.1 Beschichtungen auf Silicat-Basis

Ziel der Silicat-Beschichtung war es zu prüfen, ob CF mit dieser Oberflächenchemie einen verbesserten Faser-Matrix-Verbund in Mörtelproben zeigen, da aus der Literatur hinlänglich bekannt ist, dass silicatische Oberflächen, wie z.B. Glasfasern oder mit Silanen () behandelte Fasern, gut in Portlandzementsysteme einbinden [62, 63]. Folglich könnte durch eine Beschichtung aus Silicat ebenfalls eine verbesserte Anbindung der CF an die Zementmatrix erzielt werden.

Ausgangspunkt für die Silicat-Beschichtung ist der Stöberprozess, der die ammoniakalisch katalysierte Darstellung amorpher Silicat-Partikel auf Basis von Tetraethylorthosilicat (TEOS) in wässriger Lösung beschreibt [163]. Dabei hydrolysiert TEOS zu Orthokieselsäure, die weiter zu Siliciumdioxid reagiert, das die Silicat-Partikel aufbaut. In Schema 5-2 ist der Reaktionsverlauf dargestellt:



Schema 5-2: Reaktionsverlauf ausgehend von TEOS über die Orthokieselsäure hin zu amorphem Siliciumdioxid.

Diesem Prinzip folgend werden CF in eine TEOS-Lösung gegeben, mit Ammoniaklösung versetzt und anschließend bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur und Dauer) behandelt, um einen Silicat-Mantel um die CF abzuschneiden. Ähnliche Beschichtungen wurden bereits erfolgreich auf Eisenoxidpartikel aufgebracht [125]. Da nicht nur an der Faseroberfläche, sondern auch in Lösung, die Bildung von Silicat-Partikeln einsetzt, wurden die CF nach der Behandlung abfiltriert und mehrmals gewaschen. Neben TEOS wurde als Silicat-Präkursor Natriumsilicat (Natronwasserglas) und ein Silan (Carboxyethylsilantriol) eingesetzt. Detaillierte Synthesebedingungen sind im Experimentaltel unter 3.2.3 beschrieben. Neben der Anbindung der CF an die Zementmatrix wurde ebenso die Morphologie der Oberfläche der Beschichtungen mittels AFM untersucht und eine TGA-Analyse durchgeführt, um den Gehalt an SiO_2 auf die Faseroberfläche quantifizieren zu können.

Tabelle 5-8: Reaktionsparameter der CF mit Silicat-Beschichtung

Faserprobe	Silicat-Präkursor	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]
CF-TEOS-60-1	TEOS	60	1
CF-TEOS-60-3	TEOS	60	3
CF-TEOS-RT-24	TEOS	RT	24
CF-TEOS-RT-114	TEOS	RT	114
CF-NaSi-RT-48	Natriumsilicat	RT	24
CF-CEST-RT-2	Carboxyethylsilantriol	RT	24

5.2.1.1 Analyse der Faseroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie

AFM-Aufnahmen der CF mit Silicat-Beschichtung sind in Abbildung 5-5 dargestellt. Bei den CF mit TEOS- und Natriumsilicat-Präkursor ist ein deutlicher Überzug der Faseroberfläche zu erkennen, dennoch sind hier die typischen Längsrillen der CF auszumachen (Abbildung 5-5a,b). Wie Abbildung 5-5c hingegen zeigt, weist die mit Silan behandelte CF keine der typischen Oberflächenstrukturen der CF (Längsrillen) mehr auf. Dies lässt darauf schließen, dass der Silicat-Mantel bei Silan-behandelten CF dicker ist als bei der TEOS- oder Natriumsilicat-Behandlung. Folglich kann für alle untersuchten CF ein deutlicher Aufwuchs auf der Faseroberfläche beobachtet werden, der als positives Ergebnis der Behandlungsmethode anzusehen ist. Für die untersuchten CF wurde ebenfalls die Rauigkeit der Oberfläche bestimmt. Wie schon auf den AFM-Scans zu vermuten ist, weisen die mit Silan behandelten CF die größte Rauigkeit mit $41,4 \pm 2,1$ nm auf. TEOS und Natriumsilicat behandelte CF zeigen mit $23,9 \pm 7,9$ nm und $19,3 \pm 1,7$ nm eine geringere mittlere Rauigkeit der Faseroberfläche. Die Ergebnisse der Rauigkeitsmessungen sind im Anhang (Tabelle 0-2) zusammengefasst.

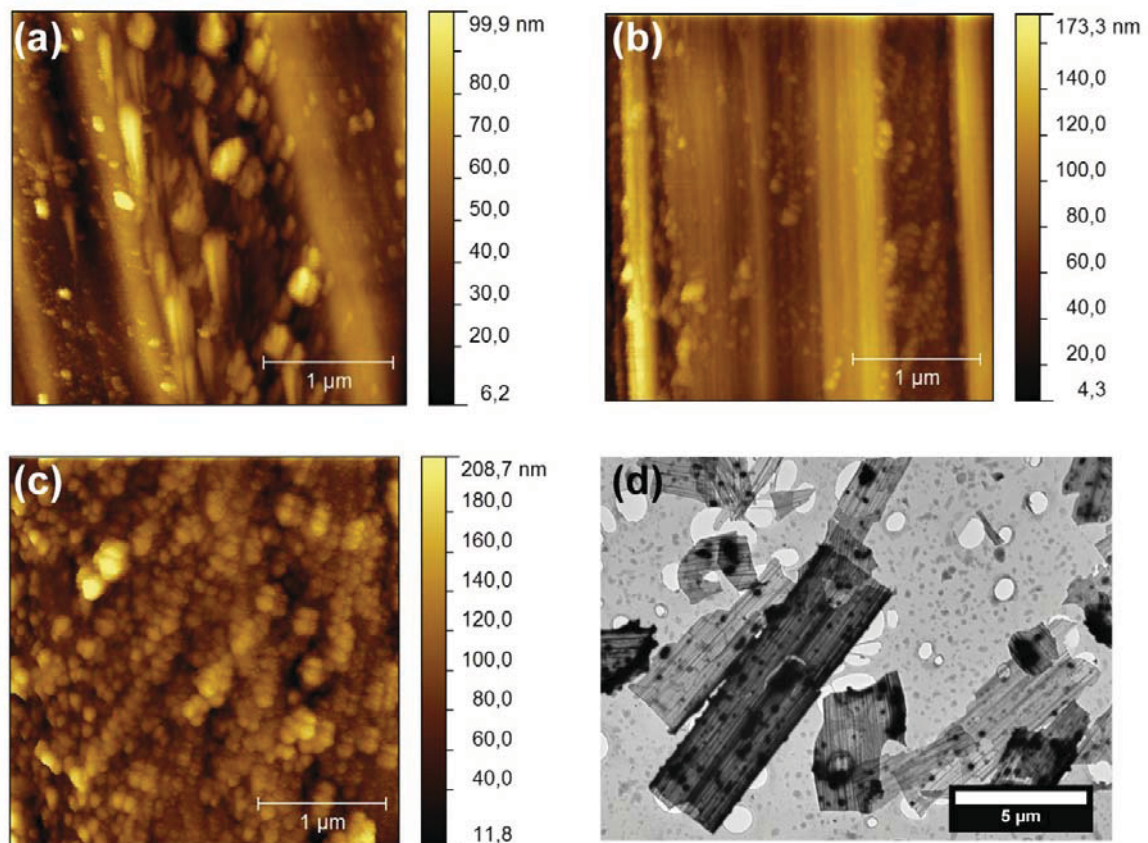


Abbildung 5-5: ACAFM-Scans von CF mit Silicat-Beschichtung: (a) CF-TEOS-60-1, (b) CF-NaSi-RT-48 und (c) CF-CEST-RT-2. (d) TEM-Aufnahme von SiO₂-Schalen nach TGA Analyse.

5.2.1.2 Bestimmung der SiO₂-Menge auf der Faseroberfläche

Um die Menge an abgeschiedenem SiO₂ auf der Faseroberfläche quantitativ bestimmen zu können, wurden die CF mittels TGA in oxidativer Atmosphäre (syn. Luft) auf 900 °C erhitzt. Ziel war es, den CF-Kern zu verbrennen und den Silicatmantel als Rückstand zu erhalten. Die Masse des Rückstands entspricht folglich der Masse an SiO₂ auf der Faseroberfläche. In Abbildung 5-5d ist ein TGA-Rückstand auf einer TEM-Aufnahme abgebildet, wobei gut zu erkennen ist, dass es sich dabei um hohle Röhrchen mit etwa 4 µm Durchmesser handelt, die der silicatischen Ummantelung der CF entsprechen. In Tabelle 5-9 sind die Ergebnisse der TGA-Messungen zusammengefasst. Es zeigt sich, dass bei einer TEOS-Behandlung sowohl erhöhte Temperatur als auch längere Reaktionszeit zu einer größeren Menge Silicat auf der Faseroberfläche führten. Bei nur einer Stunde Reaktionszeit konnte mit 2,3 % Rückstand mehr Silicat auf der Faseroberfläche abgeschieden werden als bei 24 Stunden Reaktionsdauer und Raumtemperatur mit nur 1,2 % Rückstand. Der höchste Gehalt an SiO₂ für TEOS behandelte CF wurde bei Raumtemperatur und 114 Stunden Reaktionszeit festgestellt (6,7 % Rückstand). Für Natriumsilicat mit 6,9 % und Silan behandelte CF mit 11,2 % wurden noch höhere Mengen SiO₂ in den Analysen festgestellt. Allerdings zeigen mikroskopische Aufnahmen des TGA-Rückstands der Natriumsilicat-Behandlung, dass es sich dabei nicht nur um SiO₂-Röhrchen handelt, sondern auch große Silicatpartikel

(100 µm Durchmesser) im TGA-Tiegel zurückbleiben. Daher ist davon auszugehen, dass bei einer Natriumsilicat-Behandlung der tatsächliche Gehalt an silicatischem Material auf der Faseroberfläche deutlich unter 6,9 % liegt. Mikroskopische Aufnahmen aller TGA-Rückstände und ESEM-Aufnahmen der Fasern vor der TGA-Analyse sind im Anhang in Abbildung 0-1 und Abbildung 0-2 zu finden. Vergleicht man die Menge an SiO_2 , die auf den CF abgeschieden wurde, mit der insgesamt eingesetzten Stoffmenge an Präkursor, so weisen Beschichtungen auf Basis von TEOS und Natriumsilicat eine äußerst geringe Ausbeute von nur 0,1 bis 0,3 % der eingesetzten Stoffmenge auf. Die CF-Beschichtung mit Carboxyethylsilantriol weist eine etwas bessere Stoffmengenbilanz von etwa 1,6 % auf, steht aber dennoch in Relation zu einer sehr hohen Präkursor-Menge (98,4 % des Präkursors bleiben ungenutzt). Positiv zu vermerken ist allerdings, dass die Reaktionslösungen aller vorgestellten Silicat-Beschichtungen wiederverwendet werden könnten. So wäre es denkbar, nach Abtrennen der CF und ausgefallener amorpher Silicat-Körnchen, frisches Präkursor-Material zuzugeben und eine weitere Charge Fasern in einem kontinuierlichen Prozess zu beschichten.

Tabelle 5-9: TGA und Stoffmengenanalyse der CF mit Silicat-Beschichtung

Faserprobe	Residuale SiO_2 -Menge nach TGA [Gew.-%]	Stoffmengenausbeute an SiO_2 [%]
CF-TEOS-60-1	2,3	0,11
CF-TEOS-60-3	3,5	0,16
CF-TEOS-RT-24	1,2	0,06
CF-TEOS-RT-114	6,7	0,31
CF-NaSi-RT-48	6,9	0,27
CF-CEST-RT-2	11,2	1,62

5.2.1.3 Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben

Problematisch an jeglicher nasschemischer Behandlung von Schnitffasern ist, dass sie durch Rühren der Fasersuspension im Reaktionsgefäß und anschließendem Abfiltrieren leicht aneinander anhaften und sich zu Fasernestern zusammenlagern. Beim Einrühren in eine Mörtelmasse ist es auch nach intensivem Homogenisieren unvermeidbar, dass Faseragglomerationen zurückbleiben, die die Festigkeit des Komposits herabsetzen. In Abbildung 4-3 ist eine Dünnschliffaufnahme und eine ESEM-Aufnahme von Mörtelproben dargestellt, denen CF mit Silicat-Beschichtung zugemischt wurden. Gut zu erkennen sind hier die großen Fasernester mittig im Bild, die einen Durchmesser von bis zu einem Millimeter erreichen und damit mit hoher Wahrscheinlichkeit die mechanische Festigkeit des CFRC herabsetzen.

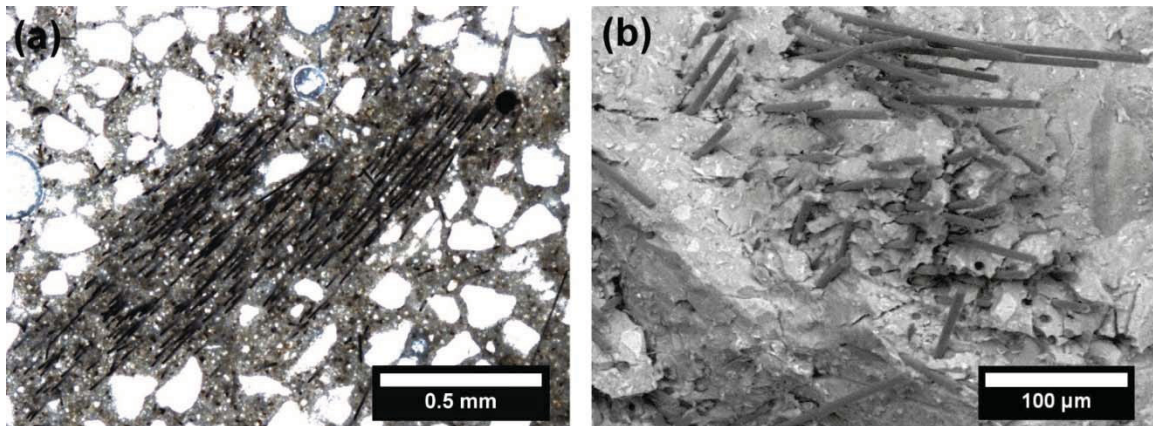


Abbildung 5-6: (a) Fasernest in einem Dünnschliff einer Mörtelprobe mit TEOS-behandelten CF und (b) ESEM-Aufnahme einer Faseragglomeration in einer Mörtelprobe mit Natriumsilicat behandelten CF.

5.2.1.4 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Probenanfertigung und -lagerung wie auch die Herstellung der verwendeten „Mörtelmischung für dispergierte CF“ sind im Experimentalteil unter 3.3.1.1, 3.3.1.5 und 3.1.3 beschrieben. Beim Zumischen von 1 Vol.-% CF wurde die durch TGA bestimmte Masse des Silicat-Mantels vom Bruttogewicht der CF abgezogen, so dass für alle Proben eine identische Nettomenge CF verwendet werden konnte. Die SMA beschränkte sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern. In Tabelle 5-10 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Verglichen mit Proben mit unbehandelten CF (25,1 MPa) oder im Ofen bei 425 °C oxidierten CF (28,5 MPa) zeigen die Mörtelproben der CF mit Silicat-Mantel eine deutlich geringere Festigkeit zwischen 18,5 und 21,8 MPa. Die ermittelte Biegezugfestigkeit ist dabei für TEOS behandelte CF etwas geringer als für CF, die mit Natriumsilicat oder Silan behandelt wurden. Eine Korrelation zwischen der ermittelten Menge an SiO_2 auf der Faseroberfläche und der Biegezugfestigkeit der Mörtelproben kann anhand der Messergebnisse nicht festgestellt werden.

Tabelle 5-10: Ermittelte Biegezugfestigkeiten der Proben mit CF mit Silicat-Beschichtung

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz ohne CF	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1 Vol.-% CF-EP	25,1 ± 2,4	16,7 ± 1,6
1 Vol.-% CF-TEOS-60-1	20,0 ± 1,1	13,3 ± 0,7
1 Vol.-% CF-TEOS-60-3	18,8 ± 2,6	12,5 ± 1,7
1 Vol.-% CF-TEOS-RT-24	18,5 ± 0,8	12,3 ± 0,5
1 Vol.-% CF-TEOS-RT-114	19,1 ± 1,7	12,7 ± 1,1
1 Vol.-% CF-NaSi-RT-48	21,8 ± 1,5	14,5 ± 1,0
1 Vol.-% CF-CEST-RT-2	21,1 ± 2,1	14,1 ± 1,4

5.2.1.5 Diskussion

Obwohl eine erfolgreiche Beschichtung der CF mit Silicat nachgewiesen werden kann, zeigen die ermittelten Biegezugfestigkeiten, dass es nicht zu einer verbesserten Anbindung der behandelten Fasern an die Zementmatrix kommt. Obschon in der Literatur, wie bereits erwähnt, eine gute Anbindung von silicatischem Material in zementbasierten Bindemitteln postuliert wird [14, 62], muss für eine hohe Festigkeit des Komposits die Beschichtung eine Gefügelockerung (bei mechanischer Belastung) an der Grenzzone zwischen Faser und Matrix verhindern. Aufgrund der geringen ermittelten Biegezugfestigkeiten ist daher davon auszugehen, dass beim Eintrag von Spannungen ins Material der Silicat-Mantel nicht als „Vermittlerschicht“ fungiert und es trotz der Beschichtung zu einer Gefügelockerung kommt. Es wäre dabei denkbar, dass aufgrund der hohen pH-Werte, die in Portlandzementssystemen vorliegen, eine Hydrolyse der Si-O-Si-Bindung stattfindet, die den Silicat-Mantel zersetzt und somit die Grenzzone zwischen den CF und dem Zementstein signifikant geschwächt wird. Ähnliche Mechanismen sind für (nicht-alkaliresistente) Glasfasern bekannt, die die Festigkeit und Dauerhaftigkeit negativ beeinflussen [164, 165]. Des Weiteren ist die schlechte Faserdispersion bei nasschemisch behandelten CF zu nennen, wodurch ebenfalls eine verringerte Festigkeit des Komposits angenommen werden kann. Abschließend kann gefolgert werden, dass die in der beschriebenen Form durchgeführte Silicat-Beschichtung von CF nicht zur Verbesserung des Faser-Matrix-Verbunds geeignet ist und damit keine erhöhten Biegezugfestigkeiten für Mörtelproben nachgewiesen werden kann.

5.2.2 Organische Beschichtung auf Basis von Polyanilin

Ausgangspunkt der durchgeführten Versuche zu organischen Beschichtungen auf CF sind die Arbeiten von *Yu et al.*, bei denen ein Polyanilinüberzug auf den CF erzeugt wurde, um die elektrische Leitfähigkeit eines Fasergewebes zu erhöhen [126]. Dabei wurde festgestellt, dass ebenso die Rauigkeit der Faser durch den Polyanilinmantel erhöht werden kann, wie Abbildung 5-7 zeigt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls versucht mittels Polyanilin-Beschichtung die Rauigkeit der Faseroberfläche zu erhöhen. Anschließend wurde die Festigkeit von Mörtelproben mit so behandelten CF bestimmt, um den Einfluss der Faserrauigkeit auf die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben studieren zu können.

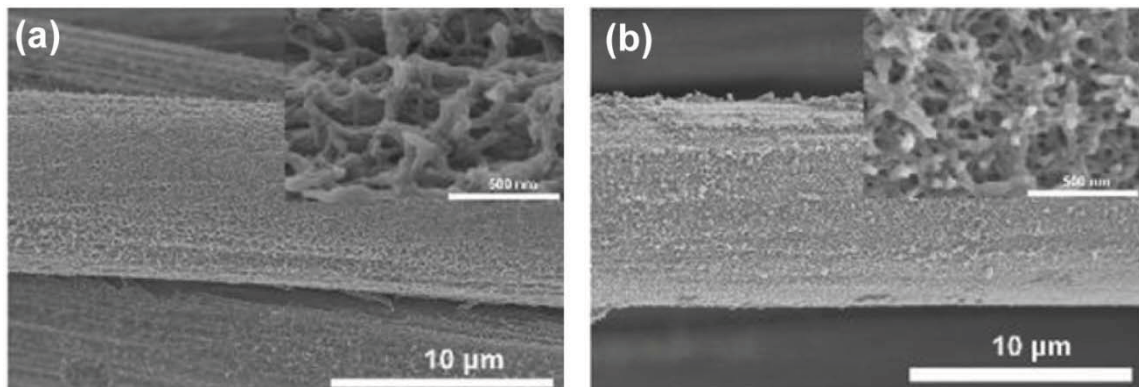
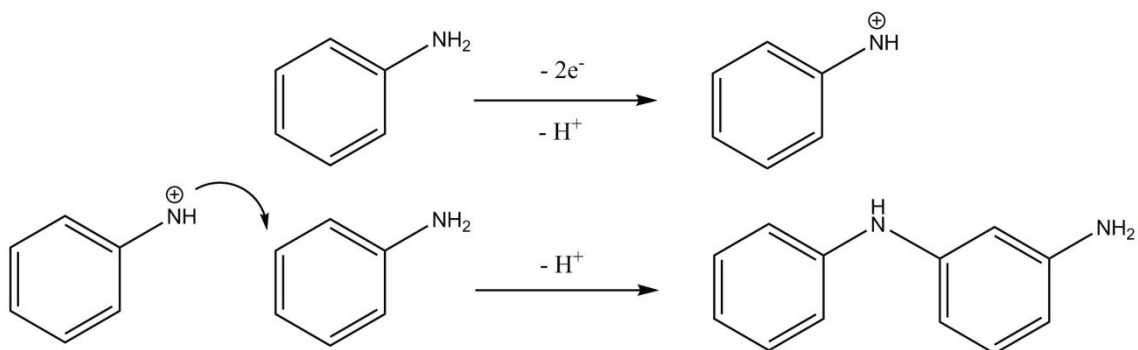


Abbildung 5-7: SEM-Aufnahme von CF Oberflächen auf die eine Polyanilin-Beschichtung aufgebracht wurde: (a) Anilinkonzentration von 2,8 g/l, (b) Anilinkonzentration von 5,6 g/l (aus Lit. [126]).

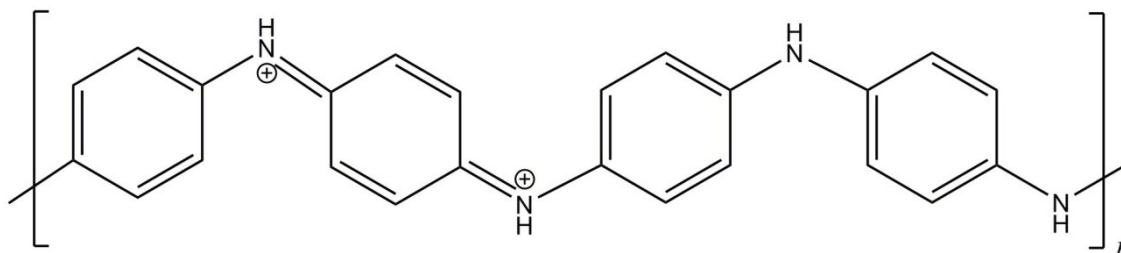
Die Konzentration von Anilin in der Reaktionslösung nimmt Einfluss auf die Morphologie des PANI-Mantels wie Abbildung 5-7 zeigt. Daher wurden drei verschiedene Anilinkonzentrationen eingesetzt, um CF mit einer unterschiedlichen Morphologie der Beschichtungen untersuchen zu können. Die Synthese wurde, wie unter 3.2.4 beschrieben, durchgeführt. Die Polymerisation des Anilins zu Polyanilin wurde durch Zugabe von APS in schwefelsaurer wässriger Lösung gestartet. Der Reaktionsmechanismus kann Schema 5-3 entnommen werden:



Schema 5-3: Reaktionsverlauf der Kettenpolymerisation von Polyanilin mittels APS als Reaktionsstarter (nach Lit. [145]).

Die Reaktion verläuft dabei nach dem kationischen Polymerisationsmechanismus: Ammoniumperoxodisulfat (APS) entzieht als Oxidationsmittel Anilin zwei Elektronen

und ein Proton und wird zum Sulfat reduziert. Das sich bildende Nitrenium-Ion greift mittels elektrophiler Substitution ein weiteres Anilin-Molekül an, wobei das sich bildende Reaktionsprodukt nach Abgabe eines Protons keine Ladung mehr trägt. Nun wird für das weitere Kettenwachstum das ungeladene Molekül wiederum von APS oxidiert, sodass ein weiteres Anilin-Monomer mittels elektrophiler Substitution an die Polymerkette gebunden werden kann [145]. Durch den sich stetig wiederholenden Reaktionsmechanismus wächst das PANI-Polymer weiter, bis entweder das Edukt Anilin oder der Reaktionsstarter APS aufgebraucht sind [145, 166]. Nach abgeschlossener Reaktion liegt das Polymer als sog. Emeraldin-Salz vor, wie Schema 5-4 zeigt.



Schema 5-4: Strukturformel des Emeraldin-Salzes von Polyanilin, in der es nach der Synthese vorliegt (nach Lit. [145]).

Analog zur durchgeführten Silicat-Beschichtung wurden die CF bei der PANI-Beschichtung der Reaktionslösung zugegeben, wodurch das Polymer auf der Faseroberfläche aufwachsen konnte. Um eine gute Anbindung des Polymers an die CF zu gewährleisten, wurden die CF vor dem Einbringen in das Reaktionsmedium im NH_3 -Plasma behandelt, um Aminofunktionen auf die Faseroberfläche aufzubringen. Nach *Yu et al.* wird dadurch das Anbinden der PANI-Polymerketten an die Faseroberfläche begünstigt [126]. Daher kam für alle Versuche die NH_3 -Plasma behandelte Faser CF-P-NH-300-8 zum Einsatz, die schon im Abschnitt zur Plasmabehandlung Verwendung fand (vgl. 5.1.2). Um eine möglichst raue Faseroberfläche zu erhalten, wurde die Reaktion im Eisbad bei 0°C durchgeführt, wodurch die Bildung langer PANI-Ketten begünstigt wurde [167].

Es ist davon auszugehen, dass eine Ummantelung von PANI die chemische Einbindung von CF in eine Zementmatrix eher negativ beeinflusst. Zum einen haben die Versuche mit plasmabehandelten CF gezeigt, dass eine oxidierte, hydrophile Faseroberfläche das Anbindeverhalten in die Zementmatrix begünstigt. Zum anderen wurde festgestellt, dass eine erhöhte Konzentration an Aminofunktionen auf der CF eher einen negativen Einfluss auf den Faser-Matrix-Verbund nimmt. Daher wurde neben Anilin auch Metanilsäure (MA) und 3-Aminobenzoessäure (ABA) als Monomer verwendet, die bei einer APS gestarteten Polymerisation als Co-Polymer in die PANI-Ketten eingebaut werden [127-129, 168, 169]. Sowohl die Sulfonsäuregruppe der MA, wie auch die Carboxylgruppe der ABA sollten dabei die chemische Anbindung des Polymermantels an die Zementmatrix positiv beeinflussen.

Tabelle 5-11: Eingesetzte Monomere und Konzentrationen für CF-Beschichtungen auf PANI-Basis

Faserprobe	Monomere	Konzentration Anilin [g/l]	Verhältnis Co-Polymer zu Anilin
CF-PANI-1	Anilin	6,0	-
CF-PANI-2	Anilin	1,5	-
CF-PANI-3	Anilin	12,0	-
CF-S.PANI-1	Anilin + MA	1,5	4
CF-S.PANI-2	Anilin + MA	0,8	1,9
CF-S.PANI-3	Anilin + MA	3,0	2
CF-B.PANI	Anilin + ABA	3,0	1,6

5.2.2.1 Analyse der Faseroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie

In Abbildung 5-8 sind AFM-Scans von CF mit PANI, S.PANI und B.PANI-Beschichtung dargestellt. Wie von *Yu et al.* berichtet, zeigen die Faserproben CF-PANI-1 (Abbildung 5-8a) und CF-PANI-1 (Abbildung 5-8b), die mit unterschiedlicher Anilinkonzentration in der Reaktionslösung hergestellt wurden, auch eine unterschiedliche Morphologie der Beschichtungen. Wie auf den AFM-Scans optisch zu erkennen ist, wies CF-PANI-1 in der Rauigkeitsmessung eine mittlere Rauigkeit von $67,5 \pm 3,7$ nm auf, wohingegen die Rauigkeitsmessung bei CF-PANI-2 mit $45,3 \pm 4,7$ nm einen etwas geringeren Wert ergab. Dies zeigt zum einen, dass die Anilinkonzentration entscheidenden Einfluss auf die Rauigkeit der Beschichtung hat und zum anderen, dass es mit der hier vorgestellten Methode möglich ist, die Rauigkeit der Faseroberfläche deutlich zu erhöhen. Im Vergleich zu einer unbehandelten CF mit einer Rauigkeit von $16,1 \pm 2,0$ nm konnte die Faseroberfläche durch das Beschichten bei CF-PANI-1 und CF-PANI-2 signifikant erhöht werden. Auch bei Zugabe von MA in die Reaktionslösung konnte im AFM-Scan ein deutlicher Aufwuchs auf der Faseroberfläche der CF-S.PANI-1 festgestellt werden (Abbildung 5-8c). Die mittlere Rauigkeit der Faseroberfläche konnte mit $50,5 \pm 3,2$ nm, im Vergleich zu einer unbehandelten Referenz, ebenfalls erhöht werden. Für die Beschichtung mit ABA als Co-Polymer kann anhand der AFM-Aufnahmen davon ausgegangen werden, dass diese Beschichtung eine deutlich dünnere Schicht auf der CF bildet, da hier noch die Längsrillen der CF gut zu erkennen sind (Abbildung 5-8d). Die Rauigkeitsmessung ergab einen Wert von $27,2 \pm 4,4$ nm und liegt damit nur geringfügig über dem Wert, der für unbehandelte CF ermittelt wurde. Die Ergebnisse aller durchgeführten Rauigkeitsmessungen sind im Anhang (Tabelle 0-2) zusammengefasst.

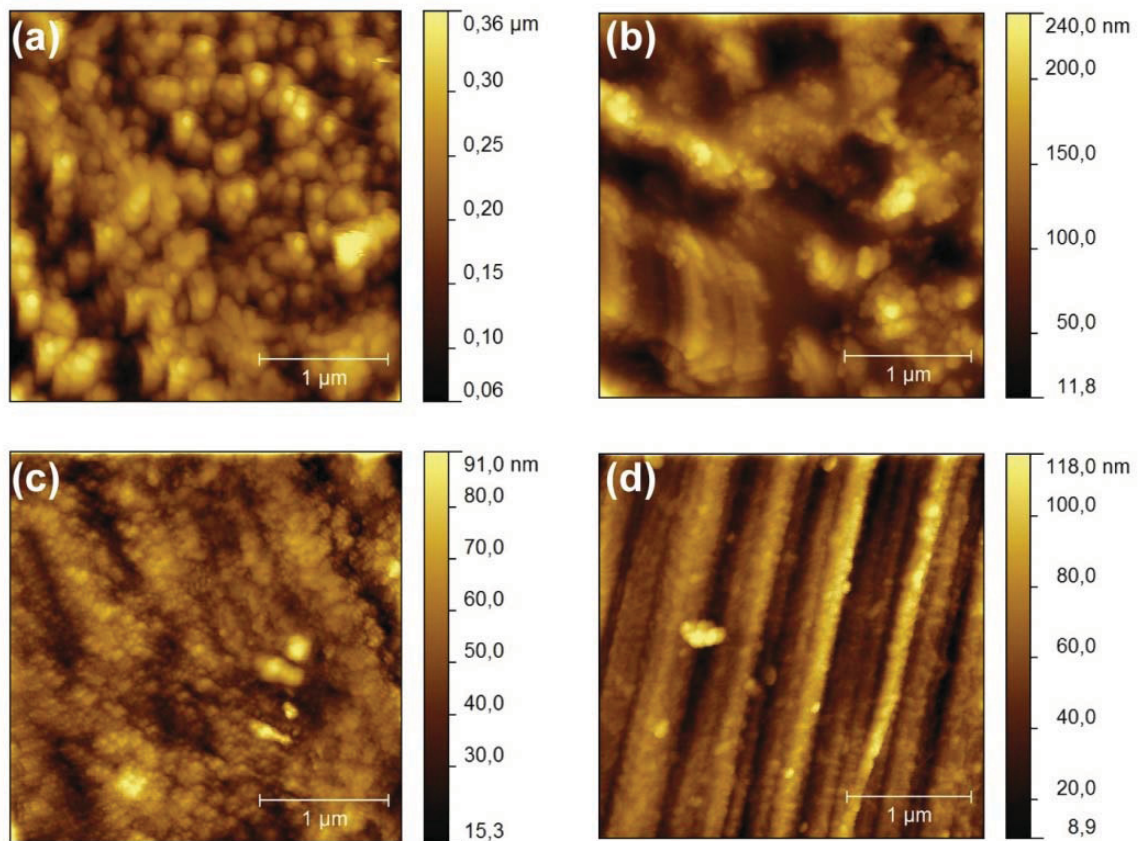


Abbildung 5-8: ACFM-Aufnahmen von CF mit Beschichtung auf Polyanilinbasis: (a) CF-PANI-1, (b) CF-PANI-3, (c) CF-S.PANI-1 und (d) CF-B.PANI.

5.2.2.2 Analyse der Faserverteilung in Mörtelproben

Da die PANI-Beschichtung nasschemisch auf die CF aufgebracht wurde, wurde das Reaktionsgefäß während der 24-stündigen Reaktionszeit geschwenkt, um ein Absinken der CF während der Reaktion zu vermeiden. Ebenso wurden die CF nach abgeschlossener Reaktion abfiltriert und mehrmals gewaschen, um überschüssiges, nicht auf der Faseroberfläche haftendes, PANI von den CF abzutrennen. Dabei war es unvermeidbar, dass sich die Fasern zu Fasernestern zusammenlagerten. Die mit PANI-Beschichtung versehenen CF konnten nur schwerlich gleichmäßig in eine Mörtelmasse eingerührt werden, da sich die vorhandenen Fasernester nur schlecht separieren und nicht gleichmäßig in der Mörtelmasse verteilen ließen. Abbildung 5-9 zeigt eine Dünnschliffaufnahme und eine ESEM-Aufnahme einer Mörtelprobe mit PANI-beschichteten CF. Analog zu den CF mit Silicat-Mantel sind auch hier große Fasernester in den Proben zu erkennen, die Durchmesser von 0,5 bis zu 2 mm erreichen.

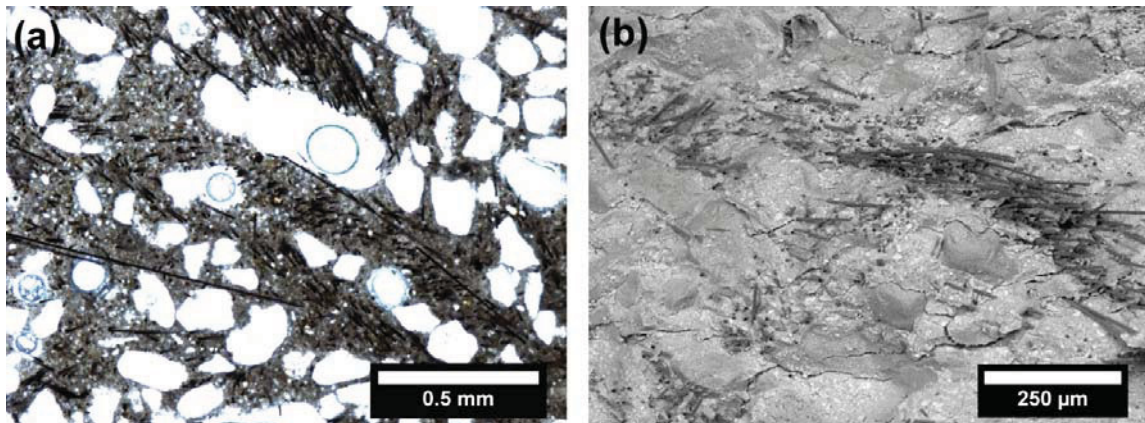


Abbildung 5-9: (a) Dünnschliff einer Mörtelprobe mit CF mit PANI-Beschichtung mit deutlich erkennbaren Fasernestern und (b) ESEM-Aufnahme einer Bruchfläche einer Mörtelprobe mit S.PANI beschichteten CF, die ebenfalls gut sichtbare Faseragglomerationen zeigt.

5.2.2.3 Bestimmung der Polyanilin-Menge auf der Faseroberfläche

Um die Menge an abgeschiedenem Polyanilin auf der Faseroberfläche quantitativ bestimmen zu können, wurden die CF vor und nach der Beschichtung (also nach dem Waschen und Trocknen) gewogen. Die Massenzunahme entsprach dabei der Menge an Polyanilin auf der Faseroberfläche und ist Tabelle 5-12 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass bei Faserbehandlungen, die nur mit Anilin als Monomer durchgeführt wurden, die höchsten Mengen an Polyanilin auf den CF nachweisbar sind (zwischen 13,4 und 20,4 %). Wird MA als Co-Polymer zugemischt, so sinkt die Polymermenge auf der Faseroberfläche auf 7,0 bis 12,2 % ab. Ebenso wird beim Zumischen von ABA eine geringere Polymermenge (8,6 %) auf der CF abgeschieden. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass höhere Präkursor-Konzentrationen (Anilin, MA) in der Reaktionslösung auch zu höheren Gehalten an Polymer auf der Faseroberfläche führen. So wurde für die Fasern mit den höchsten Präkursor-Konzentrationen CF-PANI-3 und CF-S.PANI-3 mit 20,4 % bzw. 12,2 % auch die jeweils höchste Polymermenge auf den jeweils behandelten CF ermittelt. Vergleicht man allerdings die Polymergehalte auf den Fasern mit den insgesamt eingesetzten Stoffmengen, so liefern geringere Präkursor-Konzentrationen eine höhere Ausbeute. Hier konnte für CF-PANI-1 und CF-S.PANI-1 die höchste Ausbeute mit 8,9 bzw. 3,0 % der eingesetzten Stoffmenge ermittelt werden. Da die Reaktionslösungen, im Vergleich zur Silicat-Beschichtung, nach den Faserbeschichtungen nicht wiederverwendet werden können, ist daher aus ökonomischen Aspekten eine eher geringe Präkursor-Konzentration für eine Polyanilin-Beschichtung von CF zu bevorzugen.

Tabelle 5-12: Ergebnisse der Einwaagen von CF vor und nach der Polyanilin-Beschichtung und Stoffmengenanalyse

Faserprobe	Polyanilin-Menge auf der Faser [Gew.-%]	Stoffmengenausbeute an Polyanilin auf der CF [%]
CF-PANI-1	15,8	2,6
CF-PANI-2	13,4	8,9
CF-PANI-3	20,4	1,7
CF-S.PANI-1	9,2	1,2
CF-S.PANI-2	7,0	3,0
CF-S.PANI-3	12,2	1,4
CF-B.PANI	8,6	1,1

5.2.2.4 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Die Anfertigung und Lagerung der Mörtelproben wurden, wie im Experimentalteil unter 3.3.1.1 und 3.3.1.5 beschrieben, durchgeführt. Die verwendete „Mörtelmischung für dispergierte CF“ kann 3.1.3 entnommen werden. Es wurden bei allen Mörtelproben 1 Vol.-% CF verwendet, wobei sich die SMA auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern beschränkt. Tabelle 5-13 sind die Ergebnisse der Biegezugversuche zu entnehmen. Die Mörtelproben von CF mit PANI-Beschichtung zeigen, im Vergleich zu Proben mit unbehandelten CF (25,1 MPa) oder im Ofen bei 425 °C oxidierten CF (28,5 MPa), durchgehend eine geringere Biegezugfestigkeit. Für die PANI-Beschichtung wurden Festigkeit zwischen 17,0 MPa (CF-PANI-1) und 17,7 MPa (CF-PANI-2) gemessen, wobei die Werte im Rahmen der Standardabweichung als nahezu identisch betrachtet werden können und damit kein Einfluss der Morphologie (Rauigkeit) der Beschichtung auf die Biegezugfestigkeit festgestellt werden konnte. Die Proben von CF mit MA als Co-Polymer zeigen mit 15,8 MPa (CF-S.PANI-3) bis 17,0 MPa (CF-S.PANI-1) sogar noch geringere Festigkeit. Die Mörtelprobe von CF mit ABA als Co-Polymer zeigt unter den untersuchten Mörtelproben die höchste Biegezugfestigkeit mit 19,5 MPa, wobei diese Festigkeit dennoch deutlich unter der von Mörtelproben mit unbehandelten oder oxidierten CF liegt.

Tabelle 5-13: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit CF mit Beschichtung auf PANI-Basis

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz ohne CF	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1 Vol.-% CF-EP	25,1 ± 2,4	16,7 ± 1,6
1 Vol.-% CF-PANI-1	17,0 ± 0,6	11,3 ± 0,4
1 Vol.-% CF-PANI-2	17,7 ± 1,4	11,8 ± 0,9
1 Vol.-% CF-PANI-3	17,6 ± 0,6	11,7 ± 0,4
1 Vol.-% CF-S.PANI-1	17,0 ± 1,2	11,3 ± 0,8
1 Vol.-% CF-S.PANI-2	15,9 ± 1,4	10,6 ± 0,9
1 Vol.-% CF-S.PANI-3	15,8 ± 1,1	10,5 ± 0,7
1 Vol.-% CF-B.PANI	19,5 ± 1,2	13,0 ± 0,8

5.2.2.5 Diskussion

Anhand der AFM-Scans kann gezeigt werden, dass CF erfolgreich mit PANI-Beschichtung versehen werden können. Durch eine Abstimmung der Reaktionsbedingungen kann anhand der AFM-Aufnahmen ebenfalls festgestellt werden, dass die Rauigkeit der Faseroberfläche, im Vergleich zu einer unbehandelten CF, deutlich erhöht wird. Ebenso kann für PANI-Beschichtungen mit Co-Polymeren (MA und ABA) eine Ummantelung der CF nachgewiesen und gezeigt werden, dass auch hier die Rauigkeit der Faser erhöht werden kann. Die geringere Rauigkeit der Faser, bei der Co-Polymere zum Anilin eingesetzt werden, kann durch eine verringerte Reaktivität der Polymerisation durch sterische Hinderung der vorhandenen Seitengruppen (Sulfonsäure- und Carboxylgruppe) erklärt werden, die die Reaktivierung der Kettenreaktion erschweren [168]. Folglich erreichen die Polymerketten eine geringere Länge, wodurch die Rauigkeit des Polymermantels ebenfalls geringer ausfällt.

Trotz erfolgreicher Behandlung der CF zeigen die mechanischen Testreihen, dass durch die aufgebrachte Beschichtung bei keinem der durchgeführten Versuche die Festigkeit der Mörtelproben, verglichen mit Mörtelproben mit unbehandelten CF, erhöht werden kann. Ganz im Gegenteil ist bei allen Versuchsreihen ein deutlicher Rückgang der Biegezugfestigkeit zu verzeichnen. Bei den Versuchen zur PANI-Beschichtung mit MA als Co-Polymer ist bei den Mörtelproben sogar ein Rückgang der Biegezugfestigkeit auf das Niveau einer nicht mit CF bewehrten Probe festzustellen. Grund dafür könnte sein, dass Sulfonsäuregruppen trotz hydrophiler Eigenschaften die Anbindung der Faser an die Zementmatrix negativ beeinflussen. Die Mörtelprobe mit PANI-Beschichtung mit Carboxylgruppen (CF-B.PANI) zeigt hingegen die höchste ermittelte

Biegezugfestigkeit. Dies kann durchaus mit einem verbesserten Einbindeverhalten vorhandener Carboxylgruppen auf der CF erklärt werden (vgl. 3.2.1).

Neben dem chemischen Einbindeverhalten ist außerdem als negativ zu beurteilen, dass die PANI-Beschichtungen selbst keine hohe mechanische Stabilität (etwa 90 bis 110 MPa Zugfestigkeit [170]) und nur geringe Elastizitätsmodule (deutlich geringer als CF und Zementmatrix) aufweisen, da die Polymerstränge untereinander nur mittels Van-der-Waals-Kräften aneinander gebunden sind. Beim mechanischen Test könnten folglich Fasern innerhalb ihrer Ummantelung ausgezogen werden, wodurch die erhöhte Oberflächenrauigkeit keine Rolle mehr für den Faser-Matrix-Verbund spielt. Durch die geringen Elastizitätsmodule (1,5 bis 2,2 GPa [170]) kann die Beschichtung außerdem nicht als „Vermittlerschicht“ zwischen Zementmatrix und CF fungieren, wodurch der Faser-Matrix-Verbund ebenfalls geschwächt wird. Auch die hohe Anzahl der Faseragglomerationen, also die schlechte Faserdispersion der CF, beeinflusst sicherlich die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben negativ. Abschließend kann aus den durchgeführten Versuchen gefolgert werden, dass durch eine PANI-Beschichtung der Faser-Matrix-Verbund und damit die Biegezugfestigkeit von Mörtelproben nicht erhöht werden kann.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Oberflächenmodifizierung von Kohlenstofffasern

Das Aufbringen von Beschichtungen auf CF wurde in allen vorgestellten Versuchen erfolgreich durchgeführt. Zudem zeigen die AFM-Analysen, dass die Rauigkeit der Faseroberflächen durch die Beschichtung erhöht wird. Jedoch wird das primäre Ziel der Versuchsreihe, die Festigkeit von Mörtelproben durch beschichtete CF zu erhöhen, in keinem der durchgeführten Versuche erreicht. Daher kann das Beschichten von CF aufgrund der durchgeführten mechanischen Testreihen, aber auch aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit solcher nasschemisch behandelter Schnitffasern, als ungeeignet für den Einsatz in Portlandzementsystemen bezeichnet werden.

Für die O₂- und CO₂-Plasmabehandlung kann eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf der Faseroberfläche nachgewiesen werden. Auch bei der NH₃-Plasmabehandlung ist eine erhöhte Stickstoffkonzentration auf den CF festzustellen. Die mechanischen Testreihen von Mörtelproben mit plasmabehandelten CF zeigen allerdings, dass ein hoher Anteil an Sauerstoff auf der CF nicht immer eine hohe Biegezugfestigkeit garantiert. Wird die Faser bei der Plasmabehandlung geschädigt, sind keine hohen Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben zu erwarten, auch wenn der Sauerstoffanteil auf der Faseroberfläche hoch ist. Amine und Imine auf der Faseroberfläche, die durch NH₃-Plasma aufgebracht wurden, können ebenso keine hohen Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben erzielen. Des Weiteren korreliert die Sauerstoffkonzentration auf der CF bei der thermischen Behandlung nicht direkt mit der ermittelten Biegezugfestigkeit der Mörtelproben, da ab etwa 500 °C die Faser ebenfalls geschädigt wird.

Zusammenfassend kann für gasphasenfunktionalisierte CF das Aufbringen von Sauerstofffunktionen auf die Faseroberfläche prinzipiell als positiv und das Aufbringen von Stickstofffunktionen prinzipiell als negativ für den Faser-Matrix-Verbund in Portlandzement-basierten Bindemittelsystemen bewertet werden. Allerdings ist beim Behandeln der CF in oxidativer Atmosphäre (thermisch oder im Plasmaprozess) eine genaue Abstimmung der Parameter nötig, um die Faser in dieser aggressiven Umgebung nicht zu beschädigen. Für die thermische Behandlung erweist sich eine Endtemperatur von 425 °C und im O₂-Plasma eine kurze Behandlungsdauer (2 Minuten) bei geringer Generatorenergie (50 W) als optimal. Verglichen mit Mörtelproben mit unbehandelten CF (25,1 MPa Biegezugfestigkeit), kann durch eine optimierte O₂-Plasmabehandlung eine Steigerung von 1,6 MPa auf 26,7 MPa und durch eine optimierte thermische Behandlung eine Steigerung von 3,4 MPa auf 28,5 MPa erreicht werden. Aus Kostengründen, aber auch aufgrund der ermittelten Biegezugfestigkeit der Mörtelproben, ist daher einer dieser Gasphasenprozesse das bevorzugte Verfahren um CF für eine Portlandzement-Matrix zu optimieren. Dabei ist einerseits eine Steigerung der Biegezugfestigkeit, im Vergleich zur faserfreien Referenz, um 80 % bei 1 Vol.-% CF zu erwarten. Zum anderen beeinflusst eine Gasphasenfunktionalisierung die Einmischbarkeit der CF in eine Mörtelmischung nicht negativ, da die CF bei der Faserbehandlung nicht bewegt werden und sich folglich auch keine Nester bilden können.

6 Ausrichtung von Kohlenstoffkurzfasern mittels Düsentchnik

Obschon in Kapitel 4 und 5 die Fasergeometrie, die mechanischen Eigenschaften der CF und die Oberflächenchemie auf ein Optimum hin untersucht wurden, müssen hohe Volumengehalte an CF (> 3 Vol.-%) eingesetzt werden um einen Faser-Zement-Verbundwerkstoff zu schaffen, der 35 MPa Biegezugfestigkeit (ca. 25 MPa nach DIN-Maßstabskorrektur) übersteigt. Durch die Versuche konnte zwar nachgewiesen werden, dass durch Zumischen von CF eine Steigerung der Biegezugfestigkeit von Mörtelproben um 100 bis 150 % prinzipiell möglich ist, diese Steigerung allerdings nicht ausreichend ist, um auf eine Baustahlbewehrung in statisch beanspruchten Konstruktionen verzichten zu können. Daher müssen für eine innovative Kurzfaserbewehrung noch weitere Konzepte in Betracht gezogen werden, um einen Verbundwerkstoff auf Basis von Kohlenstofffasern und Portlandzement zu schaffen, der gänzlich ohne eine Stahlarmierung auskommen könnte. Folglich soll in Kapitel 6 ein solcher Ansatz diskutiert werden.

Beim Einbringen einer Zementmischung in Formen oder Schalungen, also dem typischen Verarbeitungsprozess von Portlandzementsystemen, werden eingemischte Kurzfasern in der Zementmatrix zufällig in die drei Raumrichtungen orientiert. Bei allen vorangegangenen Versuchen stand dabei eine möglichst homogene Dispersion der CF im Vordergrund, da Faseragglomerationen Schwachstellen im Faser-Zement-Komposit darstellen würden. Da jedoch tragende Strukturen von Gebäudekonstruktionen meist in nur einer Vorzugsrichtung belastet werden, kann bei homogen dispergierten Fasern nur ein Bruchteil der CF die auftretenden Lasten aufnehmen. Beispielsweise wird eine Balkenstruktur in nur eine Richtung (entlang des Balkens) auf Zug belastet. Geht man nun bei homogen dispergierten CF davon aus, dass bei drei möglichen Raumrichtungen sich die Last auf nur eine Raumrichtung beschränkt, bleibt etwa $\frac{1}{3}$ des Potentials der CF ungenutzt. Würden hingegen alle CF parallel entlang des Balkens ausgerichtet werden, könnten auch alle eingemischten CF zur Aufnahme der Zuglast beitragen und eine CF-Bewehrung des Bauteils könnte wesentlich effizienter und damit Ressourcen schonender gestaltet werden. Folglich sollte ein effizientes Konzept einer Kohlenstoffkurzfaserbewehrung eine Ausrichtung der Fasern entlang der auftretenden Belastungsszenarien des herzustellenden Bauteils vorsehen, um das Potential aller eingemischter CF voll nutzen zu können. Die folgenden Daten sind zum Teil aus der bereits veröffentlichten Literaturstelle zu Portlandzementleim mit gerichteten CF entnommen [171].

6.1 Verfahren zur Ausrichtung von Kohlenstoffkurzfasern

Ein einfacher Ansatz zum Ausrichten von CF in einer Zementmischung, der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden soll, ist die Abkehr vom Gießen der Faser-Zementmischung hin zum Spritzen der Zementmasse durch eine Düse. Dabei zeigt sich, dass durch eine Reduzierung des Düsendurchmessers unter die mittlere Faserlänge eine Vorzugsorientierung der CF beim Durchtritt durch den Düsenauslass erzwungen werden kann, wie in Abbildung 6-1a dargestellt ist. Bei 3 mm langen CF ist beispielsweise ein Düsendurchmesser von etwa 2 mm ausreichend, um eine signifikante Orientierung der CF zu erreichen, wie an der ESEM-Aufnahme einer Bruchkante ersichtlich wird (Abbildung 6-1b). Die Orientierung der CF ist dabei parallel zur Durchströmungsrichtung der Zementmasse durch die Düse. Für das Spritzen durch den relativ schmalen Düsenquerschnitt von 2 mm ist eine möglichst homogene Faserverteilung in der Zementmasse vor dem Spritzen unerlässlich, da Agglomerationen/Fasernester das Spritzverfahren durch ein Verstopfen der Düse stark beeinträchtigen würden. Oxidativ behandelte CF (Toho Tenax HT C261), wie unter 5.1.1 beschrieben, zeigen hier eine hervorragende Faserdispersion in der verwendeten Zementmasse und außerdem gutes Anbindeverhalten an die erhärtete Zementmatrix, womit die thermisch behandelten Fasern (425 °C) für alle Versuche mit gerichteten CF Verwendung fanden. Ebenso musste die Zementmörtelmischung aus den vorangegangenen Kapiteln 4 und 5 modifiziert werden, um ein möglichst reibungsloses Spritzen der Zementmasse zu gewährleisten. Dazu wurde auf den Zusatz von Geba-Sand verzichtet und die „Zementleimmischung für gerichtete CF“ verwendet (vgl. 3.1.3), die nur aus Portlandzement und Microsilica bestand, da die Mischung durch Zusatz von grobkörnigen Füllstoffen bei höheren Fasergehalten (>1,0 Vol.-%) häufiger zum Verstopfen der Düse neigte. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Materialien, der Vorgehensweise bei der Probenpräparation und der Probenlagerung ist im Experimentaltail (Kapitel 3.3.1.2) zu finden.

Für eine erste Beurteilung der Faserorientierung wurden Dünnschliffbilder (Abbildung 6-1d,e) von Proben angefertigt, die mit einer Einwegspritze mit 2 mm Düsendurchmesser und einer Faserzementmischung mit 3 mm langen CF angefertigt wurden. Die im Bild horizontale Faserorientierung ist gut an den länglichen schwarzen CF zu erkennen. Hingegen zeigen Dünnschliffaufnahmen, die von gegossenen Proben angefertigt wurden (Abbildung 6-1c), keine Vorzugsausrichtung der CF. Allerdings sind diese optischen Analysen zum Nachweis einer parallelen Orientierung der CF im CFRC lediglich qualitativ und können zunächst keine Angaben zum prozentualen Anteil der in eine gewünschte Richtung ausgerichteten Fasern geben. Daher werden im Folgenden automatisierte, softwarebasierte Analysemethoden zur Beurteilung der Güte der Vorzugsorientierung herangezogen.

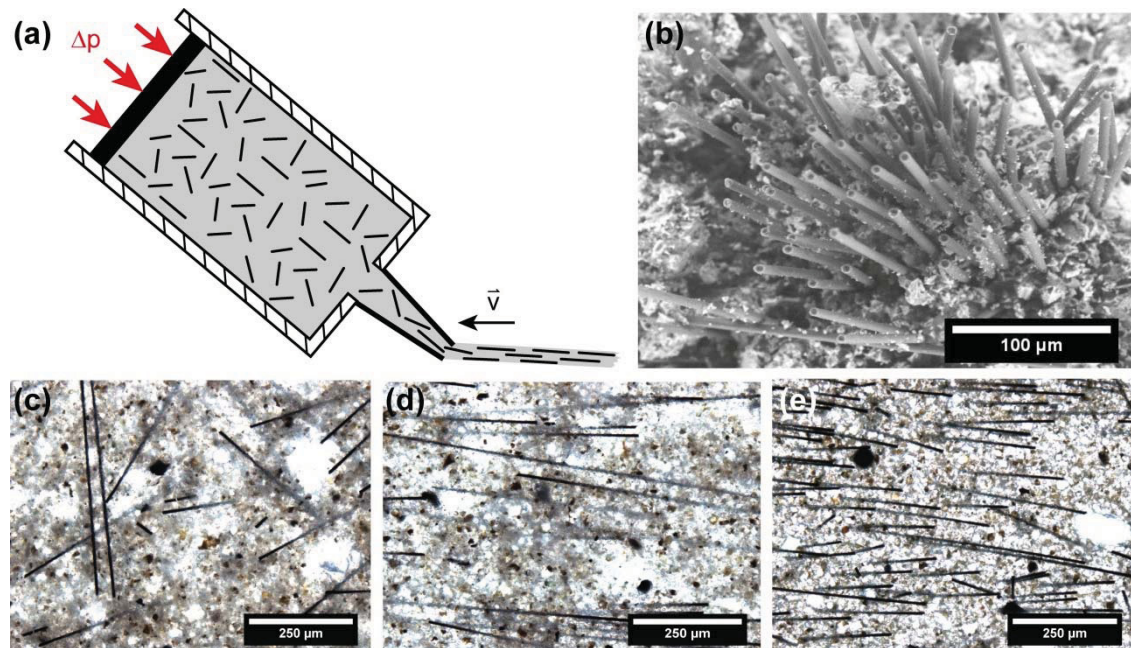


Abbildung 6-1: (a) Wird Druck in der Spritze (Δp) aufgebaut, kann durch Verfahren der Düse (\vec{v}) eine Zementleimprobe mit orientierten CF hergestellt werden. (b) ESEM-Aufnahme der Bruchfläche (3-Punkt-Biegezugversuch) einer Probe mit orientierten CF (3 Vol.-% CF). Dünnschliffaufnahmen (c) einer Probe mit homogen dispergierten CF, (d) einer Probe mit orientierten CF (1 Vol.-% CF) und (e) einer Probe mit orientierten CF (3 Vol.-% CF).

6.2 Analyse der Faserorientierung

Um eine quantitative Analyse der Vorzugsorientierung der CF durchführen zu können, wurden von einer gegossenen (1 Vol.-% CF) und zwei gespritzten Proben (1 und 3 Vol.-% CF) Dünnschliffe angefertigt, die mittels optischer Mikroskopie und softwarebasierter Bildanalyse untersucht wurden. Da die Proben eine Dicke von 3 mm aufwiesen wurden drei Dünnschliffe bei unterschiedlicher Probendicke präpariert: Nahe der Oberseite der Probe (0,5 mm Probendicke), in der Mitte der Probe (1,5 mm Probendicke) und nahe der Unterseite der Probe (2,5 mm Probendicke). Für jeden der 3 Dünnschliffe wurden 6 Aufnahmen angefertigt, die jeweils eine Fläche von $1,8 \times 1,4 \text{ mm}^2$ abdeckten. Insgesamt wurden für jede der drei Proben eine Gesamtzahl von 3 Dünnschliffen angefertigt und damit insgesamt 18 mikroskopische Aufnahmen pro Probe ausgewertet. Nach dem Anfertigen der Aufnahmen mittels optischer Mikroskopie wurden die Bilder in der *ImageJ/Fiji* Software mit dem *Directionality* Plugin [137], wie im Experimententeil (3.4.4.3) beschrieben, ausgewertet. In Abbildung 6-2 ist der Durchschnitt für alle 18 Dünnschliffaufnahmen für jede Probe dargestellt, wobei die schwarzen Balken der gegossenen Probe, die roten Säulen der Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF und die blauen Säulen der Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF entsprechen. Im Anhang (Abbildung 0-3 bis Abbildung 0-11) sind des Weiteren alle Dünnschliffaufnahmen und zugehörigen Einzelauswertungen zu finden.

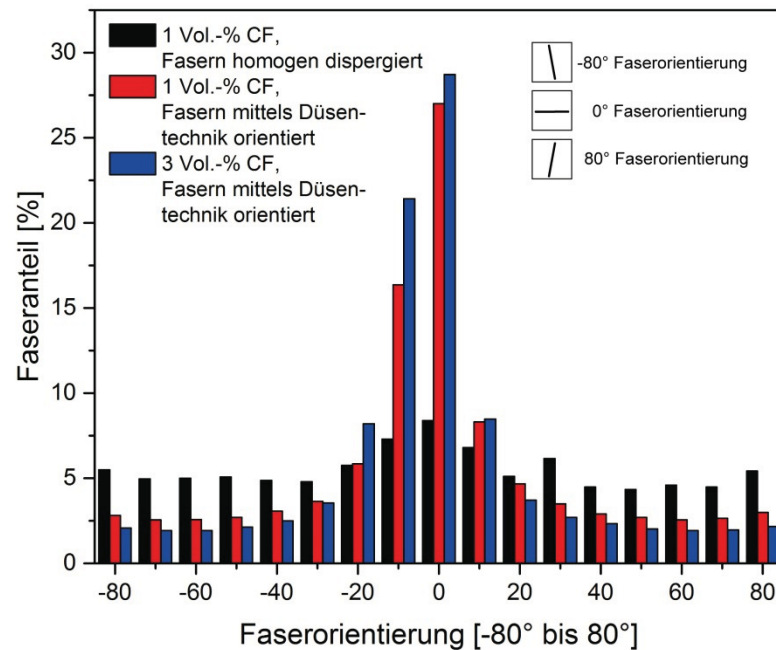


Abbildung 6-2: Statistische Analyse der Faserorientierung (mittels Dünnschliffaufnahmen und dem ImageJ Directionality Plugin) von Proben mit homogen dispergierten CF und 1 bzw. 3 Vol.-% ausgerichteten CF.

Die gegossene Probe zeigt nach Mittelung über 18 Dünnschliffaufnahmen keine signifikante Faserorientierung in eine bestimmte Richtung. Der leicht erhöhte Faseranteil, der in 0 ° Richtung registriert wurde, kann auf Randeffekte zurückgeführt werden, da an den Wandungen der Teflonformen durchaus ein geringer Anteil der Fasern eine Vorzugsrichtung durch den Gießprozess erhalten kann. Hingegen beweist der Peak um 0 ° der gespritzten Proben (1 und 3 Vol.-% CF), dass durch die Düsenteknik die CF in einer Vorzugsrichtung orientiert werden können. Summiert man den prozentualen Faseranteil, der $\pm 20^\circ$ um die 0 ° Orientierung gerichtet ist, werden bei 1 Vol.-% etwa 62 % der CF und bei 3 Vol.-% etwa 71 % der Fasern in der gewünschten Vorzugsrichtung orientiert. Dies zeigt zum einen, dass durch die Düsenteknik ein hoher Anteil der Fasern in eine Vorzugsorientierung gezwungen werden kann, und zum anderen, dass bei erhöhtem Fasergehalt (von 1 auf 3 Vol.-%) der Anteil an gerichteten CF leicht (um etwa 10 %) ansteigt. An dieser Stelle sollte noch angemerkt werden, dass die verwendete quantitative Analyse der Faserorientierung streng genommen nur eine semi-quantitative Methode ist, da durch Dünnschliffaufnahmen nur eine 2D-Orientierung der CF bestimmt werden kann. Für eine genauere, tatsächlich quantitative Analyse der Vorzugsorientierung im dreidimensionalen Raum wäre beispielsweise eine Röntgen-Computertomografie nötig, die jedoch ein enormes Auflösungsvermögen erfordern würde, da die CF lediglich 7 μm Dicke aufweisen. Erste Schritte in diese Richtung wurden an der Universität Augsburg durchgeführt, allerdings hat sich schnell gezeigt, dass es sich selbst bei einer Voxelgröße von 300 nm als äußerst schwierig erweist Aufnahmen mit einem Kontrast zu erzeugen, der es ermöglicht einzelne CF von der Zementmatrix softwareseitig (über den Röntgenkontrast) separieren zu können.

6.3 Vergleich von Proben mit gerichteten und homogen dispergierten Kohlenstoffkurzfasern

6.3.1 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

6.3.1.1 Biegezugfestigkeit

Die Auswertung der Dünnschliffaufnahmen hat gezeigt, dass mittels Düsentchnik 60 bis 70 % der CF in einer Vorzugsorientierung ausgerichtet werden können. Um zu beurteilen, wie sich die Vorzugsorientierung auf die Biegezugfestigkeit des CFRC auswirkt, wurden Proben in der statisch-mechanischen Analyse geprüft. Hierfür wurden Proben angefertigt, bei denen die Fasern entlang der Hauptspannungsrichtung beim Biegezugversuch orientiert sind, wie Abbildung 6-3b zeigt. Die Zementleimproben wurden einerseits in Teflonformen gegossen (faserfreie und homogen dispergierte CF als Referenzproben) oder mittels einer Einwegspritze mit 2 mm Düsendurchmesser gespritzt (faserfrei und Fasern in Zugspannungsrichtung orientiert). Für faserverstärkte Proben kamen wieder 3 mm lange und thermisch behandelte CF zum Einsatz. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation ist 3.3.1.1 und 3.3.1.2 zu entnehmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst, ein Spannungs-Verformungs-Diagramm für die getesteten Proben ist in Abbildung 6-3a dargestellt.

Tabelle 6-1: 28 d-Biegezugfestigkeit von CFRC mit homogen dispergierten und gerichteten CF, sowie faserfreier Referenzproben

Zementleimprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Gegossene Referenz, ohne Fasern	8,3 ± 1,1	5,5 ± 0,7
Gespritzte Referenz, ohne Fasern	8,8 ± 1,8	5,9 ± 1,2
1 Vol.-% CF, Fasern homogen dispergiert	20,3 ± 2,5	13,5 ± 1,7
1 Vol.-% CF, Fasern in Zugspannungsrichtung orientiert	46,5 ± 4,3	31,0 ± 2,9

Die faserfreien Referenzproben des getesteten Zementleims zeigen, wie zu erwarten ist, eine relativ geringe Biegezugfestigkeit von etwa 8 MPa. Dabei ist festzustellen, dass es keinen signifikanten Unterschied gibt, wenn faserfreie Proben wie üblich in Formen gegossen werden oder mittels der Düsentchnik in die Formen gespritzt werden. Deutlich erhöhte Biegezugfestigkeiten der gespritzten Proben mit CF können daher allein auf die Vorzugsorientierung der CF zurückgeführt werden und nicht z.B. auf eine Kompression des Zementleims beim Spritzen. Durch Zumischen von 1 Vol.-% CF,

jedoch unter Anwendung des üblichen Gießverfahrens, kann eine relative Erhöhung der Biegezugfestigkeit um 145 % auf 20,3 MPa erzielt werden. Die relative Festigkeitssteigerung durch 1 Vol.-% CF liegt dabei in dem Rahmen, der auch für die Zementmörtelproben mit homogen dispergierten CF in den vorangegangenen Abschnitten ermittelt worden ist (vgl. Kapitel 4 und 5). Kommt hingegen das neue Präparationsverfahren mittels Düsentchnik zur Anwendung, kann mit lediglich 1 Vol.-% gerichteten CF eine Biegezugfestigkeit von rund 47 MPa erzielt werden; dies entspricht einer Steigerung, im Vergleich zu homogen dispergierten CF, um 130 % und, im Vergleich zur faserfreien Referenz, um bemerkenswerte 425 %. Die Spannungs-Verformungs-Diagramme der Proben zeigen, dass dabei der E-Modul der Proben durch Zumischen von CF (egal ob gerichtet oder dispergiert) nicht beeinflusst wird, da sich die Steigung der Messkurve im linear-elastischen Bereich (Zone 1 im Diagramm) nicht verändert. Hingegen zeigt die Messkurve bei einer Verformung, die über den linear-elastischen Bereich hinaus geht (Zone 2 im Diagramm), deutliche Unterschiede zwischen den getesteten Proben. Die faserfreie Referenz versagt, wie zu erwarten ist, unmittelbar in der Zone der linear-elastischen Verformung, noch bevor plastische Deformation einsetzen kann. Die Probe mit homogen dispergierten CF zeigt eine Kraft-Verformungs-Kurve, die typisch für bisher untersuchte faserverstärkte Portlandzementsysteme ist: Bei etwa 75 % der Maximalspannung wird der linear-elastische Bereich überschritten und es folgt eine Zone der plastischen Deformation (ca. 0,3 bis 0,5 % Verformung). Mehrfachrissbildung und Faserauszug sind Gründe für das plastische Deformationsverhalten [67], bis die Probe bricht, aber nicht vollständig versagt. Nach dem Überschreiten der maximalen Spannung ist ein Nachbruchverhalten zu erkennen, das durch Faserüberbrückung der Rissufer hervorgerufen wird. Bei der Probe mit gerichteten CF ist ebenfalls ein Übergang von linear-elastischer (Zone 1) zu plastischer Verformung (Zone 2) zu beobachten, jedoch wird der Bereich der plastischen Deformation erst bei höheren Spannungen (50 % der Maximalspannung) erreicht. Ähnlich wie bei der Probe mit homogen dispergierten CF ist bei gerichteten CF eine plastische Deformation des Materials festzustellen, die ebenfalls durch Mehrfachrissbildung und Faserauszug hervorgerufen wird. Allerdings ist sowohl die eingetragene Spannung bis zum Bruch, als auch die maximale Verformung bei gerichteten CF deutlich höher als bei homogen dispergierten CF. Das Abknicken der Spannungs-Verformungs-Kurve ab etwa 0,1 % Verformung und 20 MPa Spannung kann einer Verformungsverhärtung (engl. deflection hardening) zugeschrieben werden und ist ein erstes Indiz dafür, dass es sich bei der Probe mit gerichteten CF um ein hochfestes und äußerst bruchzähes Material handelt. Ein leichtes Nachbruchverhalten, wie es bei homogen dispergierten CF festgestellt werden kann, ist bei gerichteten CF nicht zu erkennen, da die Probe bei maximaler Spannung schlagartig versagt.

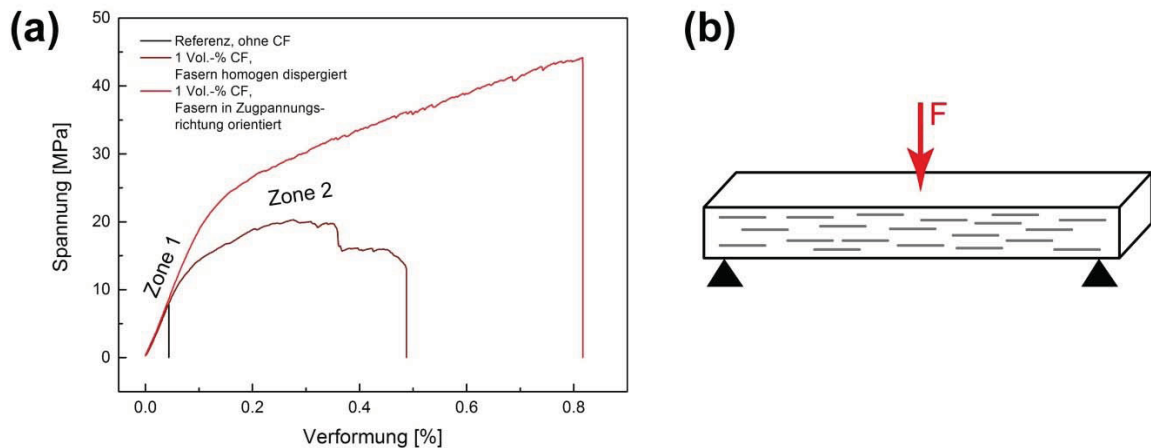


Abbildung 6-3: (a) Spannungs-Verformungs-Diagramm im 3-Punkt Biegeversuch von CFRC mit homogen dispergierten (braun) und gerichteten CF (rot) sowie einer faserfreien Referenz (schwarz), (b) Versuchsaufbau des 3-Punktbiegezugversuchs für die Proben mit in Zugspannungsrichtung orientierten CF.

Von Zement-Kompositen, die homogen dispergierte CF enthalten, ist aus der Literatur bekannt, dass sie erst ab einem Fasergehalt von 5 - 10 Vol.-% derartige Bruchzähigkeit mit signifikanter Verformungsverhärtung aufweisen [102, 107, 108, 112, 113, 142]. Da die Fasern bei Proben mit gerichteten CF in der Richtung orientiert sind, in der auch die Spannungen ins Material eingebracht werden, arbeiten die Mechanismen, die Spannungen aus der Initialrisszone ins umliegende Material ableiten, effektiver als es bei homogen dispergierten CF der Fall wäre. Daher ist es möglich mit weniger Volumengehalt an CF eine höhere Biegezugfestigkeit und Bruchzähigkeit zu erreichen.

6.3.1.2 Einaxiale Druckfestigkeit

Im Theorieteil und den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits beschrieben, dass unbewehrte Portlandzementsysteme zwar geringe Biegezug-, aber gute bis sehr gute Druckfestigkeiten zeigen. Daher ist eine Erhöhung der Druckfestigkeit kein primäres Ziel, das durch Zumischen von CF (egal ob gegossen oder gespritzt) erreicht werden soll. Dennoch wurde der Einfluss von gerichteten CF auf die Druckfestigkeit untersucht, um eventuelle negative Einflüsse analysieren zu können. Die Prüfrichtung der ausgerichteten CF wurde dabei, analog zur Bestimmung der Biegezugfestigkeit, parallel zur Hauptspannungsrichtung im Druckversuch gewählt (Abbildung 6-4b). Eine faserfreie Referenz, sowie eine Probe mit homogen dispergierten CF wurden in Teflonformen gegossen. Eine Probe mit gerichteten CF wurde hergestellt, indem eine Platte mittels Einwegspritze (2 mm Düsendurchmesser) gespritzt wurde, aus der nach dem Aushärten des Zements Würfel in den gewünschten Prüfkörperdimensionen herausgesägt wurden. Wie bei den Proben zur Ermittlung der Biegezugfestigkeit kamen auch hier 3 mm lange Fasern zum Einsatz, die thermisch behandelt (425 °C, vgl. 5.1) wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation ist 3.3.1.1 und 3.3.1.2 zu entnehmen. Die Ergebnisse des einaxialen Druckversuchs sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst, die Spannungs-Verformungs-Diagramme der geprüften Proben sind in Abbildung 6-4a dargestellt.

Tabelle 6-2: 28 d-Druckfestigkeit von CFRC mit homogen dispergierten und gerichteten CF, sowie einer faserfreien Referenz

Zementleimprobe	Druckfestigkeit nach 3.4.8.2 ermittelt [MPa]	Druckfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz, ohne CF	101,8 ± 19,1	86,5 ± 16,2
1 Vol.-% CF, Fasern homogen dispergiert	87,4 ± 21,5	74,3 ± 18,3
1 Vol.-% CF, Fasern in Druckspannungsrichtung orientiert	87,3 ± 11,6	74,2 ± 9,9

Die faserfreie Referenzprobe zeigt, wie zu erwarten war, eine gute Druckfestigkeit von 102 MPa. Bei zugemischten CF sinkt die Druckfestigkeit um etwa 10 % auf 87 MPa ab, unbeeinflusst der Frage ob die CF homogen dispergiert oder in Druckspannungsrichtung orientiert wurden. Der leichte Rückgang der Druckfestigkeit kann darauf zurückgeführt werden, dass die CF selbst nur geringe Druckfestigkeit aufweisen und durch ihre längliche Geometrie eine Art Sollbruchstelle im Material darstellen, an der sich Initialrisse ausbilden können. Abbildung 6-4a zeigt, dass die Spannungs-Verformungskurven aller Proben nahezu identisch aussehen, d.h. bis zum Bruch ist linear-elastische Deformation der Proben festzustellen. Proben mit gerichteten CF zeigen ein leichtes Nachrissverhalten, das auf CF zurückgeführt werden kann, die in der Lage sind, nach dem Bruch Risse zu überbrücken. Der E-Modul der Proben ist nahezu identisch, wie auch aus der identischen Steigung der Spannungs-Verformungskurven ersichtlich ist, und beträgt für alle getesteten Proben etwa 40 GPa. Die Ergebnisse der Druckversuche zeigen, dass die Druckfestigkeit durch Zumischen von 1 Vol.-% CF zwar leicht absinkt, die ermittelte Festigkeit aber dennoch ausreichend für die meisten praktischen Anwendungen ist. In Anbetracht dessen, dass die Biegezugfestigkeit um über 400 % durch 1 Vol.-% gerichtete CF gesteigert werden konnte, kann ein Rückgang von 10 % bei der Druckfestigkeit als vernachlässigbar angesehen werden.

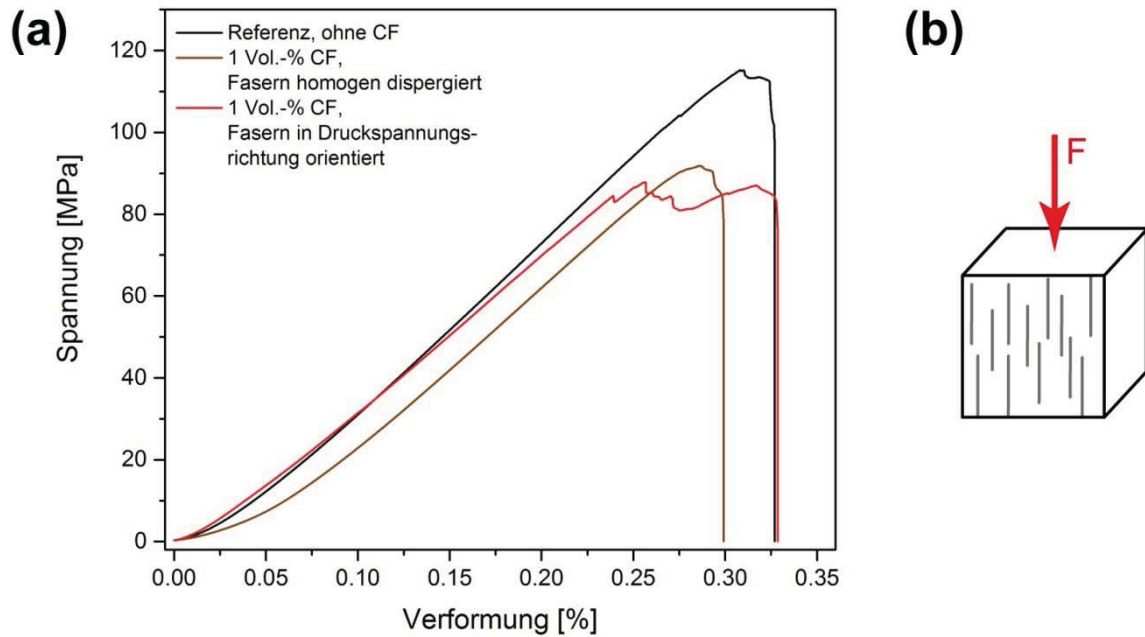


Abbildung 6-4: (a) Spannungs-Verformungs-Diagramm im einaxialen Druckversuch von CFRC mit homogen dispergierten (braun) und gerichteten CF (rot) sowie einer faserfreien Referenz (schwarz), (b) Versuchsaufbau des Druckversuchs für die Proben mit in Zugspannungsrichtung orientierten CF.

6.3.2 Analyse der Mehrfachrissbildung

Um das Ableiten der Spannungen beim Biegezugversuch aus der Initialrisszone analysieren zu können, wurde die Zone nahe des Bruchs von schon getesteten Proben näher untersucht. Um Sekundärrisse sichtbar zu machen, wurde der Bereich der Probe nahe des Hauptrisses mit rot gefärbtem Epoxidharz getränkt und anschließend ein Dünnschliff (80 μm Dicke) angefertigt. Die genaue Vorgehensweise der Probenpräparation ist unter 3.4.4 dokumentiert. Aufnahmen mittels eines Durchlichtmikroskops sind in Abbildung 6-5a-c dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit der feinen Risse wurden die lichtmikroskopischen Aufnahmen mit dem ImageJ *Threshold Color Plugin* [172] bearbeitet, um die roten Risse von der grauen Zementmatrix hervorzuheben (Abbildung 6-5d-f). Wie zu erwarten ist, zeigt die Probe ohne CF keine roten Sekundärrisse, da das unbewehrte Material, nachdem sich einmal ein Initialriss gebildet hat, unmittelbar an diesem Initialriss versagt (Abbildung 6-5a,d). Proben mit 1 Vol.-% homogen dispergierten CF zeigen wenige rote Sekundärrisse, die einen mittleren Abstand von 1-2 mm aufweisen (Abbildung 6-5b,e). Hingegen zeigen Proben mit 1 Vol.-% gerichteten CF viele feine Sekundärrisse, die einen mittleren Abstand von nur mehr 0,3-1 mm zu einander aufweisen, wie in Abbildung 6-5c,f dargestellt ist. Die Anzahl und der Abstand der Sekundärrisse zeigt, dass das Ableiten der Spannungen aus der Initialrisszone bei gerichteten CF deutlich effektiver geschieht, als dies bei homogen dispergierten CF der Fall ist. Daraus kann geschlossen werden, dass durch Ausrichten der CF entlang der Hauptspannungsrichtung der CFRC stärkere Mehrfachrissbildung aufweist und dadurch biegezugfester und bruchzäher gestaltet werden kann.

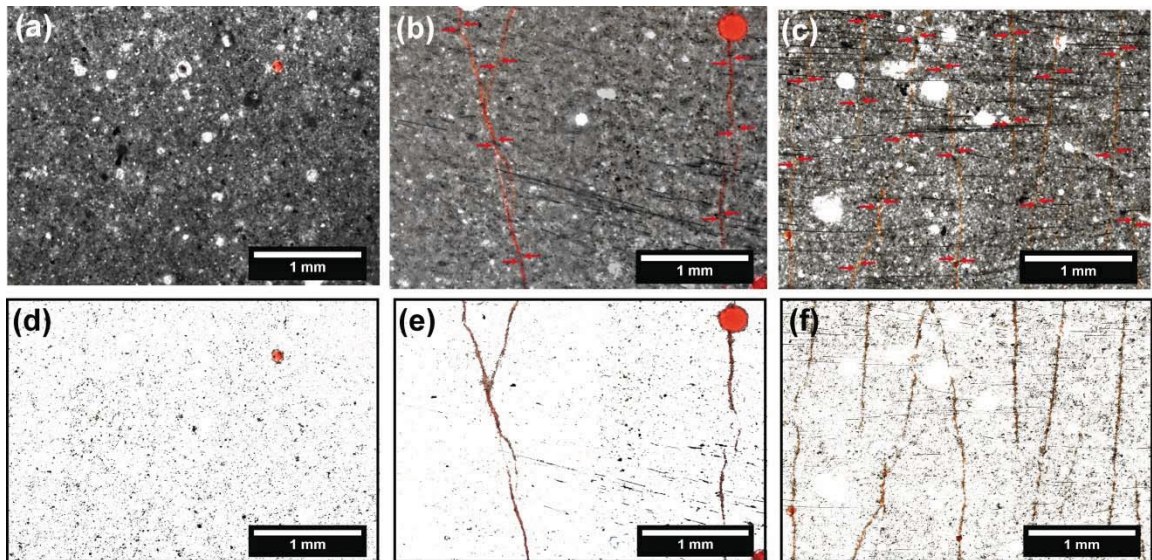


Abbildung 6-5: Dünnschliffaufnahmen mit rot eingefärbten Sekundärrissen einer Probe (a) ohne CF, (b) mit 1 Vol.-% dispergierten CF und (c) 1 Vol.-% gerichteten CF. Mit ImageJ bearbeitete Dünnschliffaufnahmen einer Probe (d) ohne CF, (e) mit 1 Vol.-% dispergierten CF und (f) 1 Vol.-% gerichteten CF.

6.4 Proben mit gerichteten Kohlenstoffkurzfasern im Vergleich zu hochfesten Biomaterialien

Der enorme Zuwachs an Biegezugfestigkeit und das deutlich unterschiedliche Bruchverhalten der Proben mit gerichteten CF, im Vergleich zur unbewehrten Referenz, deuten an, dass es sich hierbei um eine neuartige Materialklasse handelt, die mit gewöhnlichen (unbewehrten) Portlandzementsystemen nur noch schwerlich vergleichbar ist. Folglich stellt sich die Frage mit welchen Referenzsystemen das Material bzw. sein Verhalten unter Last verglichen werden kann, um die erreichten Festigkeiten in einen relativen Kontext zu stellen und das Potential für eine praktische Anwendung abschätzen zu können. Wie unter 2.4.2 beschrieben, hat das ausgeprägte plastische Deformationsverhalten im Biegezugversuch, das durch eine effektive Ableitung von Spannungen aus der Initialrisszone hervorgerufen wird, viele Gemeinsamkeiten mit hochfesten Biokompositen, wie Perlmutter oder der Substantia corticalis des Knochengewebes. Daher sollen im folgenden Abschnitt Festigkeit und Bruchmechanik von CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF in Relation zu Biokompositen als Referenzmaterialien gestellt werden.

Ein einfacher Vergleich der Festigkeit der hergestellten CFRC Proben mit Literaturwerten von Biokompositen erscheint, aufgrund einer unterschiedlicher Probendimension und eines teilweise variierenden Versuchsaufbaus, nicht als sinnvoll. Daher wurden Proben gleicher Dimension für die mechanischen Testreihen aus CFRC und Biomaterialien hergestellt. Dafür wurde zum einen die Substantia corticalis eines Rinderoberschenkelknochens, als hochfester Biokomposit, und europäisches Buchenholz, als eines der hochwertigsten Konstruktionshölzer, als Vergleichsmaterialien für CFRC mit gerichteten CF gewählt. Wichtig bei der Wahl der Vergleichsmaterialien war, neben hoher

mechanischer Festigkeit und Bruchzähigkeit, auch die Möglichkeit Prüfkörper in der Größe von $60 \times 13 \times 3$ mm für die 3-Punkt Biegung und $15 \times 15 \times 15$ mm für den Druckversuch herstellen zu können. Perlmutter scheidet hier z.B. als Vergleichsmaterial aus, da derart große Prüflinge unmöglich aus gewöhnlichen Muschelschalen extrahiert werden können.

Für die CFRC-Proben mit gerichteten CF wurden 3 Vol.-% Fasergehalt gewählt, da sich experimentell gezeigt hat, dass bei diesem Fasergehalt die Grenze der Verarbeitbarkeit mittels Düsentchnik erreicht ist. Steigert man den Fasergehalt über 3 Vol.-% hinaus, so wird durch das Verstopfen der Düse (durch Fasernester/Agglomerationen) die Probenanfertigung stark erschwert bis vollständig unmöglich.

6.4.1 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

6.4.1.1 Biegezugfestigkeit

Für die 3-Punkt-Biegezugversuche wurden Proben mit gerichteten CF (3 mm, 3 Vol.-%, in Zugspannungsrichtung orientiert), Knochen- und Buchenholzproben angefertigt. Die Knochenproben wurden aus einem frischen Rinderknochen herausgesägt und so präpariert, dass sie beim 3-Punkt Biegeversuch in Längsrichtung des Knochens orientiert wurden (vgl. 3.3.2). Ebenso wurden die Buchenholzprüflinge aus einem Stück Buchenholz herausgesägt und waren ebenfalls in Längsrichtung des Holzes beim Biegezugversuch orientiert. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation ist 3.3.1.2 und 3.3.2 zu entnehmen. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst, ein Spannungs-Verformungs-Diagramm für die getesteten Proben ist in Abbildung 6-3a dargestellt.

Tabelle 6-3: Biegezugfestigkeit von CFRC mit gerichteten CF (3 Vol.-%, 28 d Aushärtezeit), Rinderknochen und Buchenholz

Probe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Zementleim ohne Fasern	$8,8 \pm 1,8$	$5,9 \pm 1,2$
3 Vol.-% CF, Fasern in Zugspannungsrichtung orientiert	$119,6 \pm 7,6$	$79,7 \pm 5,1$
Rinderknochen (Substantia corticalis)	$166,6 \pm 10,9$	$111,1 \pm 7,3$
Buchenholz	$145,7 \pm 9,2$	$97,1 \pm 6,1$

Die Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF zeigt eine Biegezugfestigkeit von rund 120 MPa; dies entspricht einer bemerkenswerten Steigerung der Festigkeit von mehr als einer Zehnerpotenz (1340 %) im Vergleich zur Zementprobe ohne Faserbewehrung. Damit

wird klar, dass es sich spätestens bei Zumischen von 3 Vol.-% gerichteten CF in CFRC um eine neue Materialklasse handelt, für die es folgerichtig ist, als Vergleichsmaterial andere hochfeste Materialien (in diesem Fall Biokomposite) heranzuziehen. Beim 3-Punkt Biegezugversuch wurden 167 MPa für Rinderknochen und 146 MPa für Buchenholz bestimmt. Obschon die Vergleichsmaterialien Buchenholz und Rinderknochen höhere Biegezugfestigkeiten zeigen, ist der Unterschied zum CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF in Relation zu faserfreien Proben gering: Bei Rinderknochen entspricht dies einer 38 % höheren und bei Buchenholz nur einer 21 % höheren Biegezugfestigkeit. Obwohl in der Literatur etwas kleinere Prüfkörperdimensionen für 3-Punkt Biegezugversuche von Knochen verwendet wurden, steht der ermittelte Wert von 167 MPa in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von etwa 150 MPa [95, 114, 115]. 3-Punkt Biegezugversuche mit Buchenholz sind ebenfalls gut in der Fachliteratur dokumentiert. Hier wurden meist etwas größere (als die hier getesteten) Prüfkörperdimensionen verwendet; dennoch stehen die ermittelten Biegezugfestigkeiten mit 146 MPa (maßstabskorrigiert: 111 MPa) in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von 105 bis 120 MPa [173].

Die Spannungs-Verformungs-Kurven (Abbildung 6-6) zeigen, dass auch das Bruchverhalten der 3 getesteten Materialien Ähnlichkeiten zueinander aufweist. Bei allen Kurven ist zunächst ein linear-elastischer Bereich mit konstanter Steigung erkennbar der, je weiter die Spannung gesteigert wird, in einen weiten Bereich plastischer Verformung übergeht bis die Probe bricht. Unterschiedlich ist zum einen die maximale Spannung, die auf die Probe ausgeübt werden kann, da die Materialien unterschiedliche Biegezugfestigkeiten aufweisen. Zum anderen unterscheidet sich die maximale Verformung, d. h. wie weit die Proben bis zum Bruch deformiert werden können. Hierbei zeigt sich, dass CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF bei etwa 1,1 % Verformung bricht, Rinderknochen bei etwa 1,8 % und Buchenholz eine Verformung von bis zu 2,0 % bis zum Versagen toleriert. Da die Fläche unter den Kraft-Verformungs-Kurven der ins Material eingebrachten Energie entspricht, wird ersichtlich, wie viel bruchzäher die beiden Biokomposite und der CF bewehrte CFRC im Vergleich zu unbewehrtem Portlandzementleim sind, der ebenfalls in Abbildung 6-6 als schwarze Linie dargestellt ist.

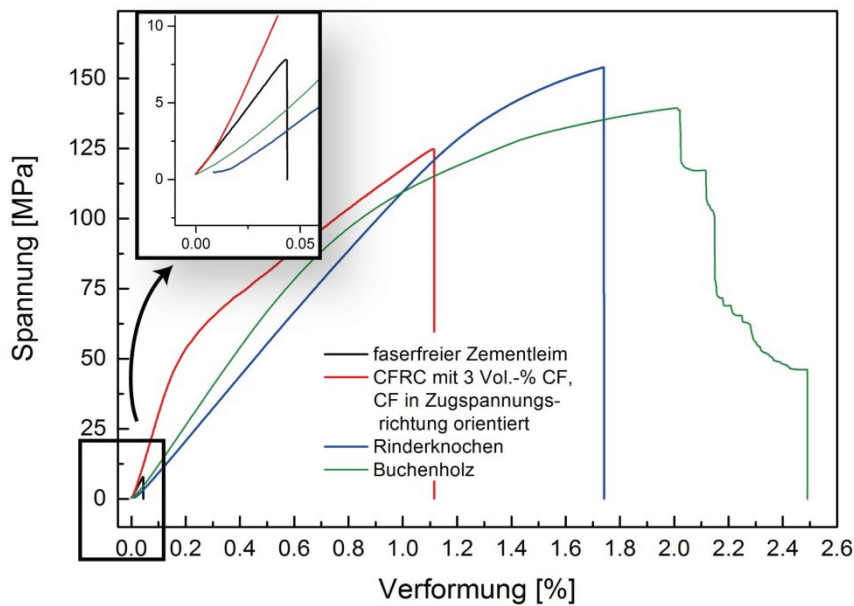


Abbildung 6-6: Spannungs-Verformungs-Diagramm im 3-Punkt Biegeversuch von Zementleim ohne CF (schwarz) CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).

6.4.1.2 Einaxiale Druckfestigkeit

Neben der Biegezugfestigkeit wurde auch die Druckfestigkeit im einaxialen Druckversuch bestimmt. Die Probenpräparation und Probenorientierung bei der Prüfung ist dabei für CFRC mit gerichteten CF analog zu den Versuchen in 6.3.1.2 (vgl. Abbildung 6-4b) geschehen. Die Probenpräparation und -orientierung bei der mechanischen Prüfung der Biokomposite (Rinderknochen und Buchenholz) ist unter 3.3.2 dokumentiert. Die Ergebnisse des einaxialen Druckversuchs sind Tabelle 6-4 zu entnehmen, die Spannungs-Verformungs-Diagramme der Proben sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

Tabelle 6-4: Einaxiale Druckfestigkeit von CFRC mit gerichteten CF (3 Vol.-%, 28 d Aushärtezeit), Rinderknochen und Buchenholz

Probe	Druckfestigkeit nach 3.4.8.2 ermittelt [MPa]	Druckfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Zementleim ohne Fasern	101,8 ± 19,1	86,5 ± 16,2
3 Vol.-% CF, Fasern in Druckspannungsrichtung orientiert	83,8 ± 9,0	71,2 ± 7,7
Rinderknochen (Substantia corticalis)	62,8 ± 4,9	53,4 ± 4,2
Buchenholz	77,8 ± 2,3	66,1 ± 2,0

Vergleicht man die Druckfestigkeit der Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF mit der einer unbewehrten Zementleimprobe (Tabelle 6-2), so sinkt die Druckfestigkeit leicht von

102 MPa ohne CF auf 84 MPa mit CF ab. Dies entspricht einem relativen Rückgang der Druckfestigkeit von 19 %. In Anbetracht der immensen Steigerung der Biegezugfestigkeit um 1340 % ist dieser geringfügige Rückgang allerdings kein Ausschlusskriterium, da die Probe nach wie vor die Ansprüche der höchsten Festigkeitsklasse für Portlandzemente von 52,5 MPa erfüllen würde. Verglichen mit den getesteten Biomaterialien weist der CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF sogar deutlich höhere Druckfestigkeiten auf, die für Rinderknochen mit 63 MPa und Buchenholz mit 78 MPa ermittelt wurden. Dies zeigt, dass bei Betrachtung seiner Biegezug- und Druckfestigkeit CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF durchaus als Hochleistungswerkstoff bezeichnet werden kann. Die ermittelten Druckfestigkeitswerte der Knochenproben sind mit 63 MPa etwas geringer, als in der Literatur mit etwa 90 MPa für 10 mm Würfel angegeben [114, 174, 175]. Diese Abweichung ist vermutlich der Tatsache geschuldet, dass die vergleichsweise großen Prüfkörperabmessungen (15 × 15 × 15 mm) präparationsbedingt Partien der porösen Substantia spongiosa enthielten, die die Druckfestigkeit etwas herabgesetzt haben.

Die Kraft-Verformungs-Kurven zeigen, dass sich Knochen und CFRC weitgehend identisch im Druckversuch verhalten (Abbildung 6-7). So ist bis kurz vor dem Bruch linear-elastisches Verformungsverhalten für die rote und blaue Kurve festzustellen. Nach dem Versagen der CFRC-Probe ist, bedingt durch die Faserbewehrung, noch ein geringfügiges Nachbruchverhalten erkennbar, das durch eine Faserüberbrückung der Rissufer erklärt werden kann. Die Buchenholzprobe hingegen zeigt ab etwa 2 % Verformung auch im Druckversuch plastisches Deformationsverhalten, das die Probe erst bei über 4,5 % Verformung brechen lässt. Der E-Modul im Druckversuch wurde für die CFRC Proben mit 33 GPa, für Knochen mit 31 GPa und für Buchenholz mit 34 GPa bestimmt.

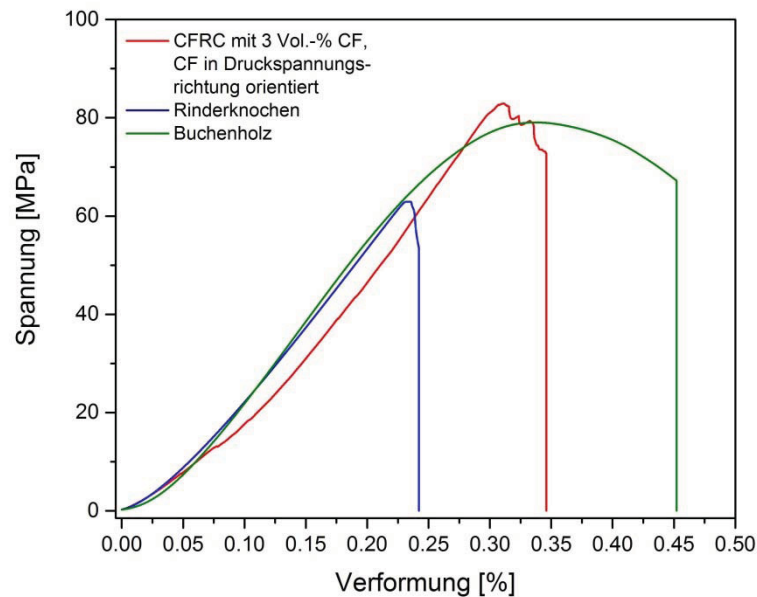


Abbildung 6-7: Spannungs-Verformungs-Diagramm im einaxialen Druckversuch von CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).

6.4.1.3 Zyklische Belastungstests

Wie bereits in 6.3.2 und 6.4.1.1 beschrieben wurde, ist für CFRC mit gerichteten CF und die getesteten Biokomposite ein plastisches Deformationsverhalten bei hohen Spannungen im Biegezugversuch typisch. Um dieses Verhalten näher untersuchen zu können, wurden Prüfkörper im 3-Punkt Biegezugversuch mit bis zu 70 % ihrer Bruchlast belastet und anschließend wieder entlastet, um Deformation und Rückstellverhalten der Materialien beurteilen bzw. vergleichen zu können. Abbildung 6-8 zeigt, dass alle Materialien nach der initialen Belastung eine Hysterese, also eine dauerhafte plastische Verformung, aufweisen. Das Ausmaß der dauerhaften plastischen Verformung unterscheidet sich für die getesteten Materialien. So zeigt CFRC mit 3 Vol.-% CF etwa 0,15 % relative Verformung, bei Buchenholz und Knochen ist mit jeweils 0,1 % und 0,05 % weniger Verformung nachweisbar. Nachdem die Materialien einmal verformt wurden verhalten sie sich für die nächsten 9 Zyklen nahezu linear-elastisch.

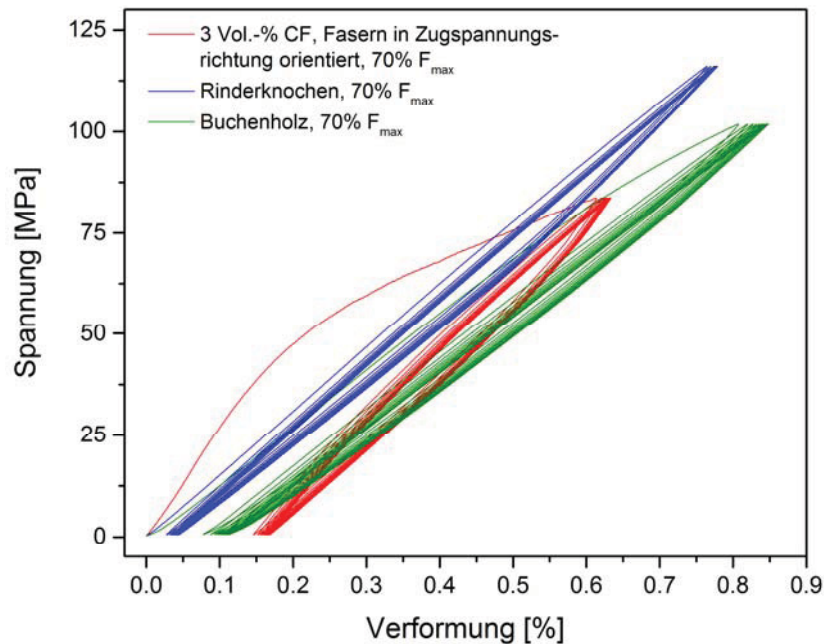


Abbildung 6-8: Zyklische Belastungstests (10 Zyklen) im 3-Punkt Biegezugversuch für CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).

Prinzipiell ist bei Gebäudekonstruktionen keine plastische Verformung erwünscht, da z.B. Brückenkonstruktionen, nachdem sie belastet wurden (z.B. durch die Fahrt eines Schwerlasttransports über die Brücke), durch reversible Rückstellung wieder in die Ausgangsposition zurückkehren sollen. Daher kann der hier vorgestellte CFRC mit gerichteten CF natürlich nicht statisch bis in den plastischen Verformungsbereich ausgenutzt werden. Dennoch stellt dieses Verhalten einen nicht zu verachtenden Sicherheitsaspekt dar, da sich nach dem Überschreiten des linear-elastischen Bereichs noch ein relativ großer plastischer Verformungsbereich anschließt, der bei unvorhergesehener Überbelastung hohe Energiebeträge aufnehmen kann und ein vollständiges Versagen der Konstruktion verhindert. Gerade bei der Bemessung von lasttragenden Strukturen in seismisch aktiven Regionen ist ein solches Verhalten erwünscht [176]. Somit ist CFRC mit gerichteten CF belastbarer, bruchzäher und damit sicherer als herkömmliche Portlandzement-Komposite.

6.5 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann aufgrund der durchgeführten Versuche gesagt werden, dass das Ausrichten von CF in CFRC entlang der Belastungsrichtung die Biegezugfestigkeit des Werkstoffs auf bis zu 120 MPa (bzw. 80 MPa nach Maßstabskorrektur auf DIN-Prüfkörperdimension) zu steigern vermag. Die Druckfestigkeit wird dabei, im Vergleich zur faserfreien Referenz, nur geringfügig herabgesetzt (10 bis 20 % je nach Fasergehalt). Weiterhin ist der vorgestellte CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF das erste zementbasierte Material, das höhere Biegezug- als Druckfestigkeit aufweist und damit einen Meilenstein bei der Entwicklung zementbasierter Komposite darstellt. Obwohl bei der Herstellung des Materials keine Anstrengungen unternommen wurden hochfeste Bio-

komposite strukturell nachzunahmen, weist der Verbundwerkstoff ähnliche Festigkeiten und ein ähnliches Spannungs-Verformungs-Verhalten (plastische Deformation, Verformungsverhärtung) wie die Substantia corticalis des Knochengewebes oder Buchenholz auf. Prinzipiell ist das Konzept Mörtel oder Zementleim durch eine Düse zu verdichten nicht neu. Unter 2.3.4.2 sind Ansätze beschrieben, eine Erhöhung der Dichte der Zementmischung durch einen relativ einfachen Extrusionsprozess zu erzeugen und zugemischte Fasern ebenfalls (in gewissem Ausmaß) parallel zur Extruderdüse auszurichten. Jedoch wurde durch diese Methode eine maximale Biegezugfestigkeit von nur etwa 35 MPa bei 5 Vol.-% Bewehrungsfasern erreicht [85]. Da bei der in dieser Arbeit vorgestellten Düsentchnik deutlich kleinere Düsen mit nur 2 mm Durchmesser zum Einsatz kommen, ist hier der Grad der Faserorientierung (60 bis 70 % in Vorzugsorientierung) deutlich höher, und die erreichte Biegezugfestigkeit kann bei geringerem Fasergehalt nochmals signifikant gesteigert werden.

Jedoch hat die beschriebene Düsentchnik auch, obschon sie für einen hohen Grad an gerichteten Fasern sorgt, nicht zu vernachlässigende Nachteile, gerade wenn das Konzept in Richtung praktische Anwendung und „Baustellentauglichkeit“ entwickelt werden soll. Denn das Spritzen von großen Bauteilen ist mit einer 2 mm großen Düse nicht mit einer derzeit üblichen Verarbeitungstechnik vereinbar. Zunächst ist der Durchsatz an Material ein Problem, der durch den 2 mm Düsendurchtritt stark limitiert wird. Hier wären Düsen denkbar, die nicht nur eine, sondern viele kleine Öffnungen aufweisen, um so den Materialdurchsatz zu steigern. Ebenso könnten Schlitzdüsen eingesetzt werden, die z.B. zum Spritzen von Fundament- oder Deckenplatten dienen könnten. Das zweite Problem ist die Führung der Düse, die auf einer Baustelle keinesfalls händisch entlang der Schalungen erfolgen kann. Dieses Problem könnte mittels eines automatisierten, beweglichen Dispensersystems gelöst werden, das es ermöglicht durch die Wahl eines geeigneten Düsendurchmessers und durch einen definierten Verfahrensweg die Orientierung der Fasern nach den Belastungsszenarien der zu fertigenden Bauteile zu optimieren.

7 3D-Druck von faserverstärkten Portlandzementsystemen

Im vorangegangenen Kapitel wurde ein Extrusionsverfahren für faserverstärkten Zementleim vorgestellt, das es ermöglicht hochfeste Portlandzement-Komposite händisch mittels einer Einwegspritze herzustellen. Der nächste technologische Schritt wäre nun das händische Verfahren hin zu einem automatisierten Herstellungsprozess zu entwickeln, der es ermöglicht Strukturen aus faserverstärktem Zementleim automatisiert zu fertigen. Ein solcher automatisierter Herstellungsprozess ist der 3D-Druck, eine Technologie, die in den späten 1980er Jahren entwickelt wurde, und derzeit immer mehr praktische Einsatzmöglichkeiten erschließt [177], da die Herstellung komplexer, multi-skaliger Strukturen mittels Computer-unterstützter Konstruktion (engl. „computer-aided design“, kurz „CAD“) möglich wird [178, 179]. Unter den verschiedenen 3D-Druck Konzepten, die bereits entwickelt wurden, stellt das sog. FDM-Verfahren (engl. „fused deposition modelling“) eines der ersten und simpelsten dar. Beim FDM-Verfahren werden dreidimensionale Strukturen durch einen computergesteuerten beweglichen Dispenser schichtweise aufgebracht, um so Schicht für Schicht das konstruierte Objekt aufzubauen [180]. Übertragen auf Zement-basierte Bindemittelsysteme würde der fertig gemischte Zementleim in einem Vorratsbehälter vorgehalten und durch den beweglichen Dispenser Schicht für Schicht auf die gewünschte Struktur aufgebracht werden. Erste Machbarkeitsstudien hierfür sind in der Literatur bereits dokumentiert [181, 182]. Ähnliche Entwicklungen, hin zu einem automatisierten Herstellungsverfahren, sind auch in anderen Bereichen der Materialwissenschaften zu beobachten wie z.B. bei Werkstoffen für medizinische Anwendungen [183, 184], Knochenersatzmaterialien [185-189] oder faserverstärkte Kunststoffe [190, 191].

Für Zement-Komposite muss für ein vollständig automatisiertes Extrusionsverfahren eine bestimmte Biegezugfestigkeit garantiert werden, um die Stabilität der hergestellten Strukturen zu gewährleisten. Das bis heute eingesetzte Einbringen von Stahlbewehrungen zur Gewährleistung der Tragfähigkeit, ist allerdings nur schwerlich mit dem Konzept eines automatisierten, schicht-basierten Herstellungsprozesses vereinbar. Es müssten also neue Konzepte entwickelt werden, um das Einbringen und Verflechten von Bewehrungsstahlmatten vermeiden zu können und damit den 3D-Druck im Bau-sektor etablieren zu können. Spätestens hier wird das Potential der Düsenorientierung von CF im Baustoff Zement deutlich, da durch das Ausrichten von CF die benötigte Biegezugfestigkeit des Materials gewährleistet werden könnte (vgl. Kapitel 6). So könnte ein „Upscaling“ der vorgestellten Düsenteknik Hand in Hand mit der Entwicklung eines automatisierten Herstellungsprozesses gehen: Der 3D-Druck stellt das erforderliche Verarbeitungsverfahren für das Düsenverfahren dar, und die Düsenorientierung der CF gewährleistet die nötige Biegezugfestigkeit für den 3D-Druck von tragenden

Strukturen. Die nachfolgenden Daten zum 3D-Druck von faserverstärkten Portlandzementsystemen sind der bereits veröffentlichten Literaturstelle entnommen [192].

7.1 3D-Druck von Vollmaterial

Um eine erste Machbarkeitsstudie für den 3D-Druck von Zementleim mit orientierten CF durchführen zu können, wurde ein Delta-3D-Drucker der Firma WASP verwendet, der es ermöglicht Objekte in den Dimensionen $200 \times 200 \times 400$ mm herzustellen. Für die üblichen Prüfkörperabmessungen von $60 \times 12 \times 3$ mm für den 3-Punkt Biegezug- und $16 \times 16 \times 16$ mm für den einaxialen Druckversuch konnten bei einem Druckvorgang 6 Prüfkörper hergestellt werden (vgl. Abbildung 7-1a). Gedruckt wurde im FDM-Verfahren, bei dem die angemischte Zementmasse mittels des Clay-Extruder-Kits in einem Edelstahlzylinder vorgehalten und mittels Druckluftbeaufschlagung des Zylinders über einen Schlauch in den Extruder geführt wurde. Wie auch schon bei der Düsenteknik in Kapitel 6, kam eine Düse mit 2 mm Durchmesser zum Einsatz. Ähnliche Untersuchungen zur Orientierung von länglichen Füllern wurden von anderen Autoren bereits für den 3D-Druck von Kunststoffen durchgeführt [190]. Abbildung 7-1b zeigt schematisch, analog zum Düsenverfahren, wie die Dispenserdüse des 3D-Druckers für eine Faserausrichtung sorgt, sobald der Zementleim mit darin dispergierten CF durch die Extruderschnecke durch die Düsenöffnung gedrückt wird.

Dabei spielt es nun eine entscheidende Rolle in welchem Muster, Druckpfad genannt, der Dispenser die zu druckende Struktur abfährt, da anhand des Pfads die Faserorientierung im Bauteil kontrolliert werden kann. Soll ein Bauteil, z.B. eine Balkenstruktur, nur in einer Richtung belastet werden, so sollte die Faserorientierung nur in eine Richtung entlang des Bauteils erfolgen. Sollen hingegen Strukturen hergestellt werden, die flächig, also in zwei Raumrichtungen, belastet werden (z.B. Deckenkonstruktionen), so ist eine Faserausrichtung in mindestens zwei Raumrichtungen sinnvoll. Diese beiden Szenarien sollen im Folgenden mittels entsprechend gedruckter Prüfkörper untersucht und sowohl die Druck- als auch die Biegezugfestigkeit der gedruckten Prüfkörper bestimmt werden. Neben der Druck- und Biegezugfestigkeit soll ebenfalls die Porosität analysiert werden, da bisherige Studien zum 3D-Druck von Portlandzementsystemen gezeigt haben, dass die Porosität durch diesen Herstellungsprozess ebenfalls beeinflusst werden könnte [182].

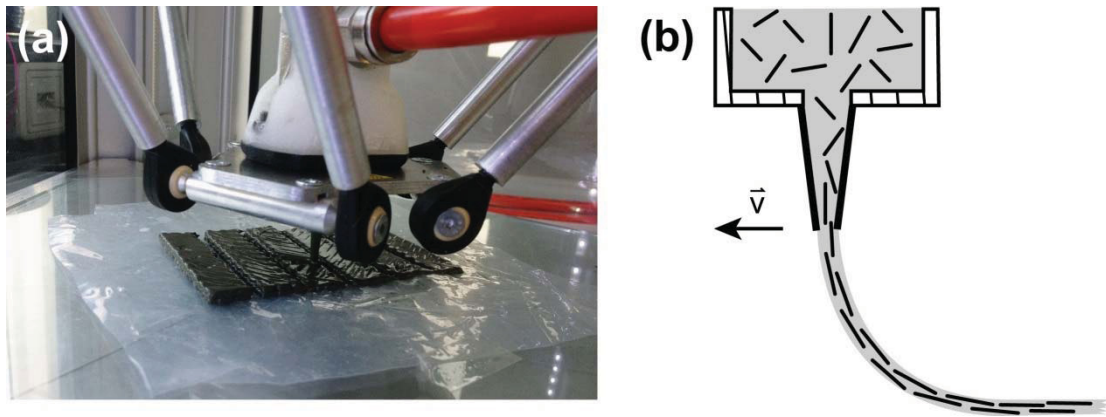


Abbildung 7-1: (a) Foto des 3D-Drucks von Balken-Prüfkörpern mit dem Delta WASP 3D-Drucker. (b) Skizze der Faserausrichtung während des Druckprozesses.

7.1.1 Druckpfade und Orientierung der Proben bei der statisch-mechanischen Analyse

Balken- ($60 \times 12 \times 3$ mm) und Würfelprüfkörper ($16 \times 16 \times 16$ mm) für die mechanischen Tests wurden mit der CAD-Software *FreeCAD* (Version 0.15) gezeichnet und anschließend mit der Software *Cura* (Version 15.14.02) im gewünschten Druckpfad (für Balken- und Deckentragwerke) als „Gcode-Skript“ ausgegeben [130, 131], das direkt vom Delta WASP 3D-Drucker verarbeitet werden konnte. Abbildung 7-2 zeigt die beiden Druckpfade (A und B), die für ein Biegezug-Belastungsszenario einer Balkenstruktur (Druckpfad A) und einer Deckenstruktur (Druckpfad B) gewählt wurden. Um neben der Biegezugfestigkeit auch die Druckfestigkeit analysieren zu können, wurden Würfel für den Druckpfad einer Balkenstruktur (Druckpfad C) und einer Deckenstruktur (Druckpfad D) hergestellt. Die 3-Punkt Biegezugversuche wurden analog zu den Versuchen in Kapitel 6 durchgeführt. Für den einaxialen Druckversuch wurden zwei Belastungsszenarien untersucht, parallel (Testrichtung I) und senkrecht (Testrichtung II) zu den gedruckten Schichten. Es wurde, wie auch schon in Kapitel 6 beschrieben, die „Zementleimmischung für gerichtete CF“ verwendet (vgl. 3.1.3), die außer Microsilica keine weiteren Füllstoffe enthielt. Außer Wasser und Fließmittel wurde der Mischung noch ein Verzögerer zugesetzt, um die Verarbeitbarkeit der Zementmasse über etwa 3 Stunden nach dem Anmischen zu gewährleisten. Die verwendete Düse am Extruder hatte, analog zu 6.1, einen Durchmesser von 2 mm, und als Schichthöhe wurde beim Erstellen des Druckpfads 1,5 mm gewählt. Es kamen 3 mm lange CF zum Einsatz (Toho Tenax HT C261), die thermisch bei 425°C oxidiert wurden (vgl. 5.1.1), wie sie auch in Kapitel 6 verwendet wurden. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Materialien sowie der Vorgehensweise bei der Probenpräparation und -lagerung ist im Experimentalteil (3.3.1.3) zu finden. Im Anhang (Abbildung 0-12) sind außerdem 3D-Ansichten der Prüfkörper dargestellt, wie sie im 3D-Druckprogramm erstellt wurden.

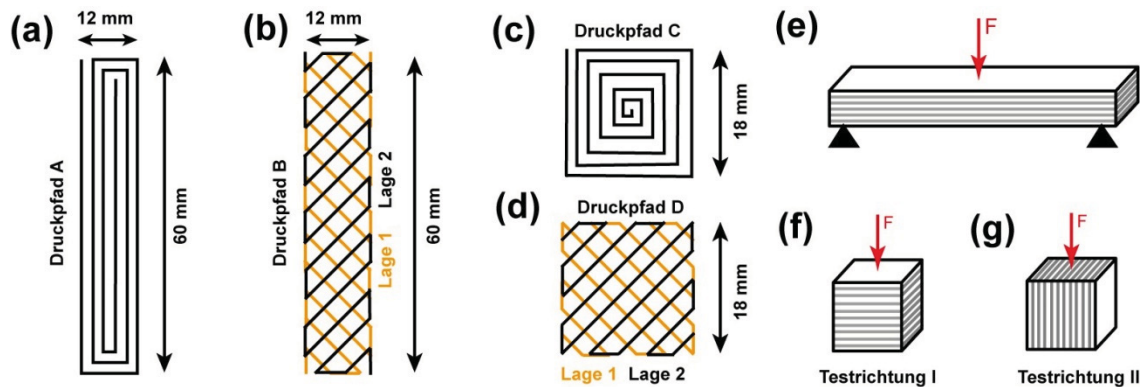


Abbildung 7-2: Druckpfade der im 3D-Druck hergestellten Proben: (a) Druckpfad A, (b) Druckpfad B, (c) Druckpfad C und (d) Druckpfad D. (e) Druckpfad A und B wurden stets senkrecht zu den Schichten auf Biegezug belastet, wohingegen Druckpfad C und D (f) senkrecht und (g) parallel zu den Schichten getestet wurden.

7.1.2 Analyse der Faserorientierung

Wie bei den im Düsenverfahren hergestellten Proben mit gerichteten CF (vgl. 6.2) wurde auch für die 3D-gedruckten Proben mit 1 Vol.-% CF eine quantitative Analyse der Faserorientierung durchgeführt. Da es sich prinzipiell um die gleiche Zementleimischung mit 3 mm langen CF handelt und der Düsendurchmesser der Extruderdüse des 3D-Druckers ebenfalls 2 mm Düsendurchmesser, wie die Düse der Einwegspritze, besitzt, sollte die Faserausrichtung beider Proben ähnlich sein. Abbildung 7-3a zeigt anhand der parallelen Druckpfade (Druckpfad A), dass bei den untersuchten Proben die Fasern entlang der Balkenproben orientiert sein sollten. Von diesen gedruckten Proben wurden Dünnschliffe angefertigt, von denen im Durchlichtmikroskop überlichtete Aufnahmen angefertigt wurden, um die CF möglichst gut von der Zementmatrix kontrastieren zu können.

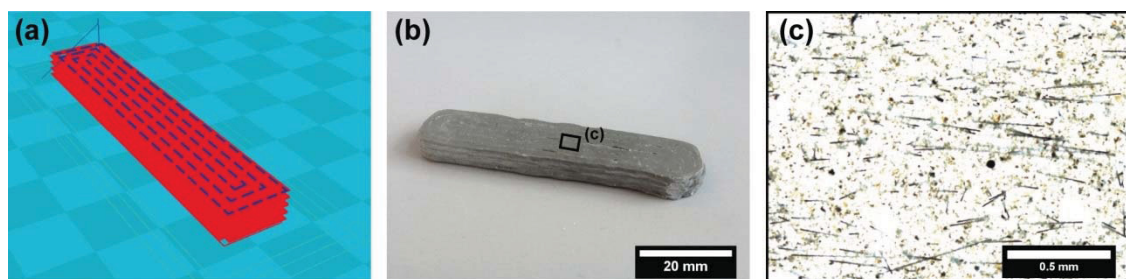


Abbildung 7-3: 3D-Ansicht des „Gcode-Skripts“ für Druckpfad A in Cura mit paralleler Rau- porientierung entlang des Prüfkörpers und damit ebenfalls in dieser Richtung orientierten CF (als schwarze Linien skizziert), (b) Fotografie eines gedruckten Prüfkörpers des Druckpfads A aus dem ein Dünnschliff präpariert wurde, (c) Überbelichtete Dünnschliffaufnahme mit parallel zueinander ausgerichteten CF (horizontale schwarze Linien im Bild).

Anhand der Dünnschliffaufnahmen in Abbildung 7-3c ist gut zu erkennen, dass die CF eine klare Vorzugsrichtung (horizontal im Bild) aufweisen. Um nun quantitative Ergebnisse zu erhalten wurden, wie unter 3.4.4.3 beschrieben, mittels der *ImageJ/Fiji* Software mit dem *Directionality* plugin [137] die Bilder automatisiert ausgewertet. Insgesamt wurden 2 Dünnschliffe mit jeweils 6 Aufnahmen ausgewertet. Die Ergebnisse sind

in Abbildung 7-4 in einem Histogramm als Zusammenfassung aller Einzelauswertungen dargestellt. Im Anhang (Abbildung 0-13 und Abbildung 0-14) sind des Weiteren die Dünnschliffaufnahmen und zugehörigen Einzelauswertungen zu finden.

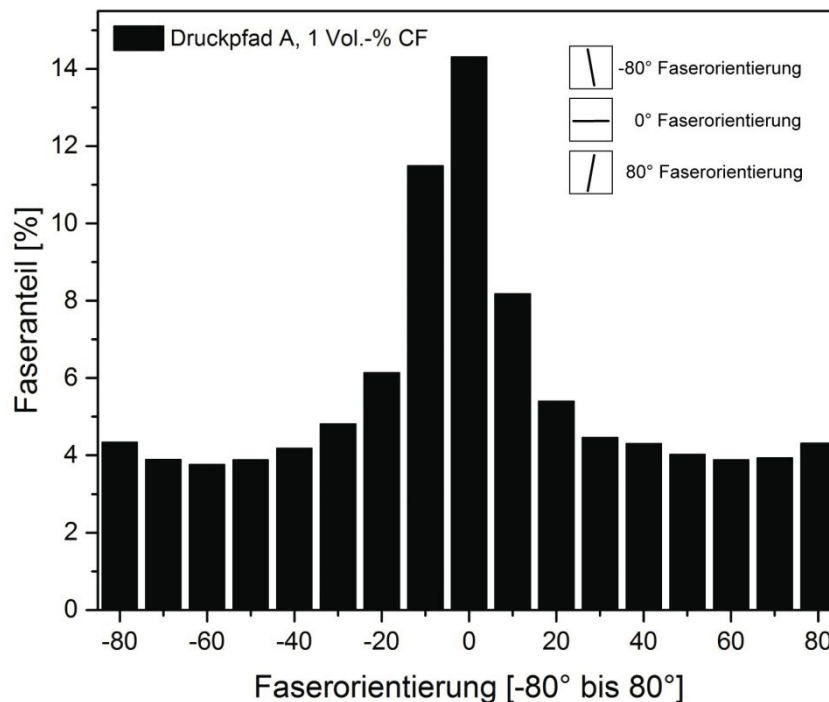


Abbildung 7-4: Statistische Analyse der Faserorientierung (mittels Dünnschliffaufnahmen und ImageJ Directionality Plugin) von Druckpfad A mit CFRC bei 1 Vol.-% CF.

Wie am Peak in der 0 ° Orientierung gut zu erkennen ist, zeigen die 3D-gedruckten Proben mit 1 Vol.-% CF eine klare Orientierung der CF entlang des Prüfkörpers. Berechnet man den prozentualen Faseranteil, der $\pm 20^\circ$ in der 0 ° Orientierung ausgerichtet ist, so beträgt dieser 46 %. Für die händisch mittels Einwegspritze gefertigten Proben sind hingegen sogar 62 % der CF $\pm 20^\circ$ in 0 ° Orientierung gerichtet, wobei auch hier eine Düse mit 2 mm Durchmesser zum Einsatz kam; Zementleimmischung und CF waren bei beiden Verfahren ebenfalls identisch. Es ist daher davon auszugehen, dass der Einsatz einer Extruderschnecke, die im Extruder die Zementleimasse durch die Düse drückt, für die Unterschiede zwischen 3D-Druck und händischer Probenpräparation mittels Einwegspritze verantwortlich ist. Hierbei ist davon auszugehen, dass ein Teil der 3 mm langen CF durch Abrasion (z.B. durch Scherkräfte zwischen Extruderschnecke und Extruderwandung) in kürzere Teilstücke zermahlen wurde. Durch kürzere CF führt eine 2 mm Düse wiederum zu einem weniger stark ausgeprägten Düseneffekt und es werden somit prozentual weniger CF in der gewünschten Vorzugsrichtung orientiert.

7.1.3 Porositätsanalyse

Beim 3D-Druck der Prüfkörper werden im Querschnitt mehr oder weniger runde Rau-
pen aus Zementleim nebeneinander bzw. aufeinander gelegt. Hierdurch würde, wenn
die Schichten exakt dem Durchmesser der Rau-
pen (2 mm Schichthöhe bei einer 2 mm

Düse) entsprechen würden, Hohlräume zwischen den Raupen zurückbleiben, die die Festigkeit (vor allem die Druckfestigkeit) negativ beeinflussen würden. Um diese Hohlräume weitgehend zu vermeiden wurde die Schichthöhe also die Strecke, die die Extruderdüse nach Vollendung einer Schicht nach oben fährt, geringer als der Durchmesser der Extruderdüse gewählt. Allerdings sollte die Schichthöhe auch nicht zu gering gewählt werden, da ansonsten für die Raupen zu wenig Volumen zur Verfügung steht, und sie folglich seitlich ineinander verschmieren würden. Dies führt einerseits zu unsauberen Konturen des gedruckten Objekts, und andererseits würde die Faserausrichtung, und damit die Biegezugfestigkeit, negativ beeinflusst werden. Bei einem Düsendurchmesser von 2 mm besitzt die ausgepresste Raupe etwa $3,1 \text{ mm}^2$ Querschnittsfläche. Folglich ist theoretisch eine Schichthöhe von etwa 1,5 mm nötig, um das Volumen von $3,1 \text{ mm}^2$ bei zueinander bündigen Raupen vollständig aufzufüllen. Auch experimentell hat sich gezeigt, dass bei einem Düsendurchmesser von 2 mm eine Schichthöhe von 1,5 mm sehr gute Ergebnisse liefert. Um die Qualität des Drucks beurteilen zu können, wurde an gedruckten und gegossenen Proben eine Dichte- und Porositätsanalyse durchgeführt.

Tabelle 7-1: Ergebnisse der Prüfkörperdichten- und Porositätsanalyse mittels Heliumpyknometrie

Zementleimprobe	Trockendichte [g/cm ³]	Helium Porosität [%]
Referenz, in Formen gegossen	$1,911 \pm 0,002$	$20,2 \pm 0,2$
3D-gedruckte Probe, Druckpfad A	$1,927 \pm 0,003$	$19,7 \pm 0,3$
3D-gedruckte Probe, Druckpfad B	$1,898 \pm 0,012$	$21,3 \pm 0,5$
3D-gedruckte Probe, Druckpfad C	$1,911 \pm 0,005$	$20,3 \pm 0,2$
3D-gedruckte Probe, Druckpfad D	$1,867 \pm 0,009$	$22,1 \pm 0,4$

Hierzu wurden aus Prüfkörpern Quader herausgesägt, die glatte und parallele Flächen aufwiesen um das Prüfkörpervolumen mittels Schieblehre exakt bestimmen zu können. Zur Ermittlung der Prüfkörperdichte wurden die Quader bei 130 °C 12 h getrocknet und anschließend auf 0,1 mg genau eingewogen. Nun konnte die Dichte (Masse/Volumen) berechnet werden. Für die Bestimmung der Porosität wurde mittels Heliumpyknometrie das offene Porenvolumen gemessen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode ist im Experimentalteil unter 3.4.5 zu finden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass mit 19,7 % die Probe des Druckpfads A die geringste Porosität aufweist. Die gegossene Probe und Druckpfad B zeigen ebenfalls vergleichsweise geringe Porosität. Mit 20,2 bzw. 20,3 % liegt hier der Porenanteil nur geringfügig über dem von Druckpfad A (vgl. Abbildung 7-5a,b,d). Hingegen zeigen Druckpfad B und D, deren Ausrichtung der Raupen bei jeder Schicht um 90 ° zur darunterliegenden verdreht wurde, eine höhere Porosität von 21,3 bzw. 22,1 %, wie auch in Abbildung 7-5c,d gut zu erkennen ist. Zurückzuführen ist die erhöhte Porosität da-

rauf, dass bei stets parallel orientierten Raupen (Druckpfad A und C) beim Drucken die Schichten besser miteinander verschmelzen können und so weniger Hohlräume im Material eingeschlossen werden. Es kann also gefolgert werden, dass durch die Wahl des Druckpfads die Porosität des CFRC beeinflusst wird, wobei zueinander parallel gedruckte Schichten, bei richtig eingestellter Schichthöhe, sogar geringere Porosität aufweisen als eine gegossene Referenz. Der mittels Heliumpyknometrie ermittelte, offene Porenraum ist selbstverständlich nicht nur Lufteinschlüssen beim Mischen beim 3D-Druck zuzuschreiben. Auch vorhandene Kapillarporen, die für Helium zugänglich sind, tragen zum ermittelten Porenvolumen bei. Da jedoch für alle Prüfkörper dieselbe Zementleimmischung verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil an Kapillarporen bei allen Proben nahezu identisch ist. Daher ist der Unterschied, der durch Heliumpyknometrie ermittelt wurde, auf die unterschiedliche Menge eingeschlossener Luftporen in den Proben zurückzuführen.

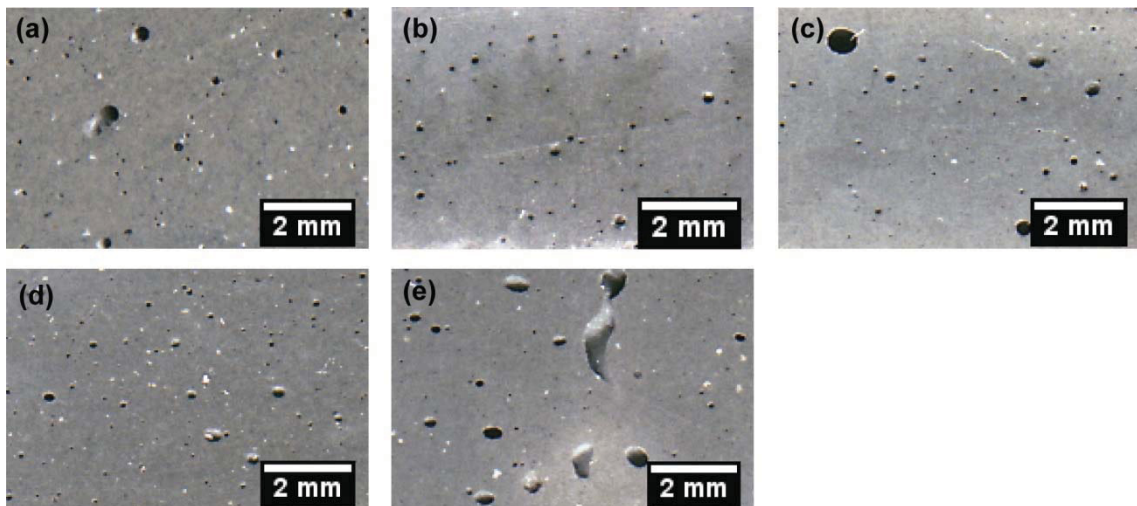


Abbildung 7-5: Aufnahmen von polierten Anschnitten der untersuchten Proben: (a) In Formen gegossene Probe, (b) Druckpfad A, (c) Druckpfad B, (d) Druckpfad C und (e) Druckpfad D.

7.1.4 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

7.1.4.1 Biegezugfestigkeit

Von den Balkenproben der Maße $60 \times 12 \times 6$ mm (Druckpfad A und C) wurde mittels 3-Punkt Biegezugversuch die Biegezugfestigkeit bestimmt (vgl. 3.4.8.1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. Neben den gemessenen Werten der Biegezugfestigkeit ist in Klammern ebenso der auf DIN-Maße korrigierte Wert angegeben (vgl. 3.4.8.3). Abbildung 7-6 zeigt, neben Fotografien der Proben, auch die Spannungs-Verformungs-Diagramme aller getesteten Proben.

Tabelle 7-2: 28 d-Biegezugfestigkeit der Proben (faserfrei und mit 1 Vol.-% CF) nach 3.4.8.1 ermittelt und in Klammern mit Maßstabskorrektur nach 3.4.8.3

Zementleimprobe	Druckpfad A [MPa]	Druckpfad B [MPa]
Referenz, ohne CF	10,6 ± 0,7 (7,1 ± 0,5)	11,4 ± 0,6 (7,6 ± 0,4)
1 Vol.-% CF	29,1 ± 1,8 (19,4 ± 1,2)	13,9 ± 0,5 (9,3 ± 0,3)

Proben, die mit Druckpfad A gedruckt wurden, zeigen etwa 11 MPa Biegezugfestigkeit ohne zugemischte CF und 29 MPa mit 1 Vol.-% CF. Anhand der Festigkeitszunahme von 170 % wird deutlich, dass durch eine Faserbewehrung beim 3D-Druck eine deutliche Steigerung der Biegezugfestigkeit möglich wird. Anhand des ermittelten Werts von 29 MPa wird außerdem deutlich, dass es zur Ausrichtung der Fasern kommen muss, wie schon unter 7.1.2 analysiert wurde. Der ermittelte Wert liegt deutlich über den Werten für Proben mit homogen dispergierten CF (6.3.1, Tabelle 6-1), für die mit 20 MPa eine deutlich geringere Biegezugfestigkeit festgestellt wurde. Werden jedoch Proben mit gerichteten CF händisch mit einer Einwegspritze präpariert, so können im Vergleich zum 3D-Druck noch höhere Festigkeiten (ca. 31 MPa) festgestellt werden. Zurückzuführen ist dies auf Abrasionseffekte und, damit verbunden, einen geringeren Anteil an gerichteten CF, wie schon unter vgl. 7.1.2 beschrieben wurde. Daher ist die ermittelte Biegezugfestigkeit der 3D-gedruckten Proben (Druckpfad A) etwa 35 % geringer als bei den händisch mit einer Einwegspritze hergestellten Proben.

Werden die Proben nicht mit parallel orientierten Schichten, sondern mit zu einander versetzten Schichten (Druckpfad B) gedruckt, so ist ohne eine Bewehrung mit CF kein signifikanter Unterschied in der Biegezugfestigkeit zwischen Druckpfad A und B festzustellen. Beide Proben (Druckpfad A und B ohne CF) liegen bei etwa 11 MPa und zeigen identische Spannungs-Verformungs-Kurven (Abbildung 7-6c), die typisch für Portlandzementsysteme ohne Faserverstärkung sind. Werden bei Druckpfad B hingegen CF zugemischt steigt die ermittelte Biegezugfestigkeit leicht auf 14 MPa an. Da die Fasern 45 ° gegen die Belastungsrichtung beim Biegezugversuch orientiert sind, fällt der Zuwachs an Festigkeit jedoch für Druckpfad B, im Vergleich zu Druckpfad A, relativ gering aus. Deutlich wird dies auch an den Spannungs-Verformungs-Kurven (Abbildung 7-6c), bei denen Druckpfad A einen weiten Bereich an plastischer Verformung zeigt (0,15 bis 0,4 % Verformung), der typisch für Portlandzement-Komposite mit erhöhter Bruchzähigkeit ist [52, 193].

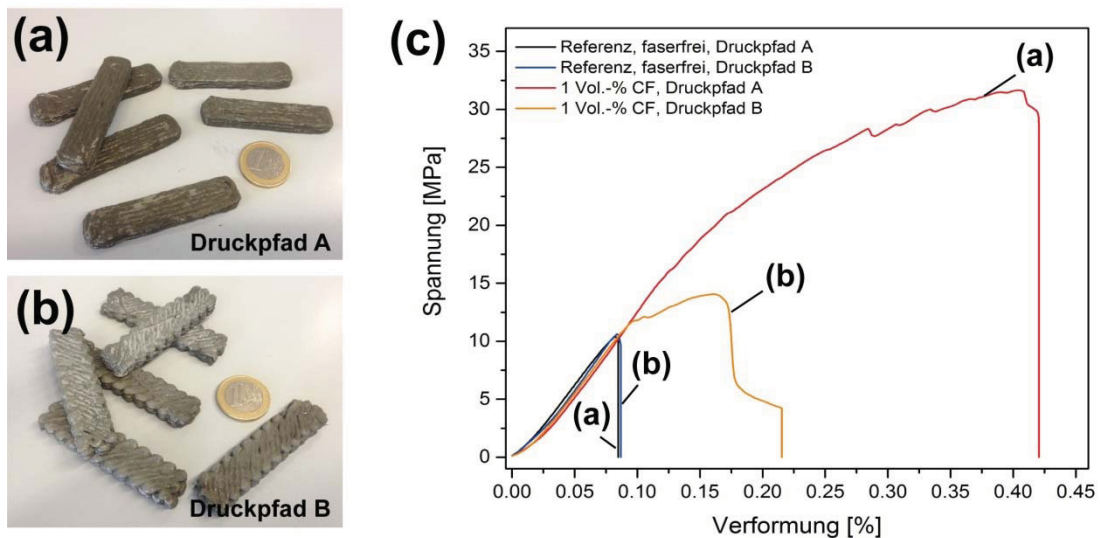


Abbildung 7-6: Fotografien der 3D-gedruckten Proben: (a) Druckpfad A und (b) Druckpfad B. (c) Spannungs-Verformungs-Diagramm der Proben von Druckpfad A und B jeweils faserfrei und mit 1 Vol.-% CF bewehrt.

7.1.4.2 Einaxiale Druckfestigkeit

Die einaxiale Druckfestigkeit wurde an Würfelproben der Maße $16 \times 16 \times 16$ mm (Druckpfad B und D) bestimmt (vgl. 3.4.8.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst. Neben den im Druckversuch ermittelten Werten wird auch der auf DIN-Prüfkörper maßstabskorrigierte Wert der Druckfestigkeit (vgl. 3.4.8.3) in Klammern angegeben. Abbildung 7-7 zeigt neben Fotografien der Proben auch die Spannungs-Verformungs-Kurven ausgewählter Proben.

Tabelle 7-3: 28 d-Druckfestigkeit der Proben (faserfrei und mit 1 Vol.-% CF) nach 3.4.8.2 ermittelt und in Klammern mit Maßstabskorrektur nach 3.4.8.3

Zementleimprobe	Druckpfad C, Testrichtung I [MPa]	Druckpfad C, Testrichtung II [MPa]	Druckpfad D, Testrichtung I [MPa]	Druckpfad D, Testrichtung II [MPa]
Referenz, ohne CF	$81,1 \pm 10,0$ ($69,0 \pm 8,5$)	$29,6 \pm 10,7$ ($25,3 \pm 9,1$)	$77,9 \pm 29,3$ ($66,2 \pm 24,9$)	$30,0 \pm 10,8$ ($25,5 \pm 9,2$)
1 Vol.-% CF	$60,6 \pm 9,8$ ($51,5 \pm 7,8$)	$27,4 \pm 7,9$ ($23,3 \pm 6,7$)	$82,3 \pm 26,0$ ($70,0 \pm 22,1$)	$30,8 \pm 14,1$ ($26,2 \pm 12,0$)

Proben von Druckpfad C, die in Testrichtung I getestet wurden, zeigen eine einaxiale Druckfestigkeit von 81 MPa ohne CF und etwa 61 MPa mit 1 Vol.-% CF. Die Kraft-Verformungskurve (Abbildung 7-7d) der Proben mit CF zeigen nach dem Initialriss ein deutlicheres Nachbruchverhalten als die Proben ohne CF (Abbildung 7-7c); dies ist charakteristisch für Faserauszug der CF nach dem Bruch. Werden nun Druckpfad C Proben beim Test um 90° verdreht (Testrichtung II) sinkt die Druckfestigkeit stark ab. Für Proben mit und ohne CF wurden nur mehr rund 28 MPa Druckfestigkeit festge-

stellt. Hier zeigt sich die Anisotropie der Prüfkörper, die aus dem schichtweisen Aufbau der Prüflinge beim 3D-Druck resultiert. Dabei ist anzunehmen, dass der Verbund und eventuell eingeschlossene Luftporen das Material parallel zu den 3D-gedruckten Schichten schwächen, und somit die Druckfestigkeit deutlich reduziert wird. Auch von anderen Autoren wird von einer reduzierten Druckfestigkeit entlang der einzelnen Schichten des 3D-Drucks von Portlandzementsystemen berichtet [182]. Da beim Test in Testrichtung II Druckspannung parallel der Schichten eingetragen wird, kann bei faserverstärkten Proben außerdem kaum eine Faserüberbrückung zwischen entstehenden Rissen wirksam werden, wodurch sich die ermittelte Festigkeit der Proben mit und ohne CF kaum unterscheidet. Für Proben, die im Druckpfad D gedruckt wurden, kann in Testrichtung I ebenso wie für Druckpfad C eine vergleichsweise hohe Druckfestigkeit von 78 bis 82 MPa festgestellt werden. Hier zeigen die Proben, die mit 1 Vol.-% CF bewehrt wurden sogar etwas höhere Festigkeiten als Proben ohne CF. Die Spannungs-Verformungs-Kurven (vgl. Abbildung 7-7) zeigen für beide Proben (mit und ohne CF) leichte Vorbrüche zwischen 50 und 60 MPa. Ein signifikantes Nachbruchverhalten nach Erreichen der Maximalspannung, wie für die Probe mit 1 Vol.-% CF beim Druckpfad C festgestellt wurde, kann für Druckpfad D nicht nachgewiesen werden. Werden Proben des Druckpfads D in Testrichtung II geprüft, so ist analog zu Druckpfad C eine starke Abnahme der Druckfestigkeit zu beobachten. Wiederum ist dies auf den Krafteintrag in den Prüfkörper parallel der Schichten zu erklären, wodurch die Festigkeit reduziert wird. Beide Proben (mit und ohne CF) zeigen eine Druckfestigkeit um 30 MPa und haben damit eine nahezu identische Festigkeit wie Druckpfad C Proben, die ebenfalls in Testrichtung II getestet wurden. Auch die Spannungs-Verformungs-Kurven aller Proben, die in Testrichtung II getestet wurden, unterscheiden sich kaum wie Abbildung 7-7 zeigt.

Zusammenfassend kann darauf geschlossen werden, dass bei der Prüfung der Druckfestigkeit senkrecht zu den 3D-gedruckten Schichten (Testrichtung I) eine Bewehrung mit CF kaum Einfluss die auf Festigkeit und die Spannungs-Verformungs-Kurven hat. Lediglich eine leichte Nachbruchfestigkeit für die Proben mit CF ist, im Vergleich zu Proben ohne CF, zu erkennen. Druckpfad D resultiert in leicht erhöhten Druckfestigkeiten im Vergleich zu Druckpfad C, wenn CF zugemischt werden. Wird hingegen in Testrichtung II getestet, so ist praktisch kein Unterschied zwischen den beiden Druckpfaden (C und D) und den Proben mit und ohne Faserbewehrung zu erkennen. Verglichen mit Testrichtung I, sinkt die Druckfestigkeit außerdem stark ab. Daher beeinflusst weniger der Druckpfad oder die Faserbewehrung die Druckfestigkeit der Proben, sondern vielmehr ist die Testrichtung (senkrecht oder parallel zu den Schichten) für die Druckfestigkeit der Proben maßgebend.

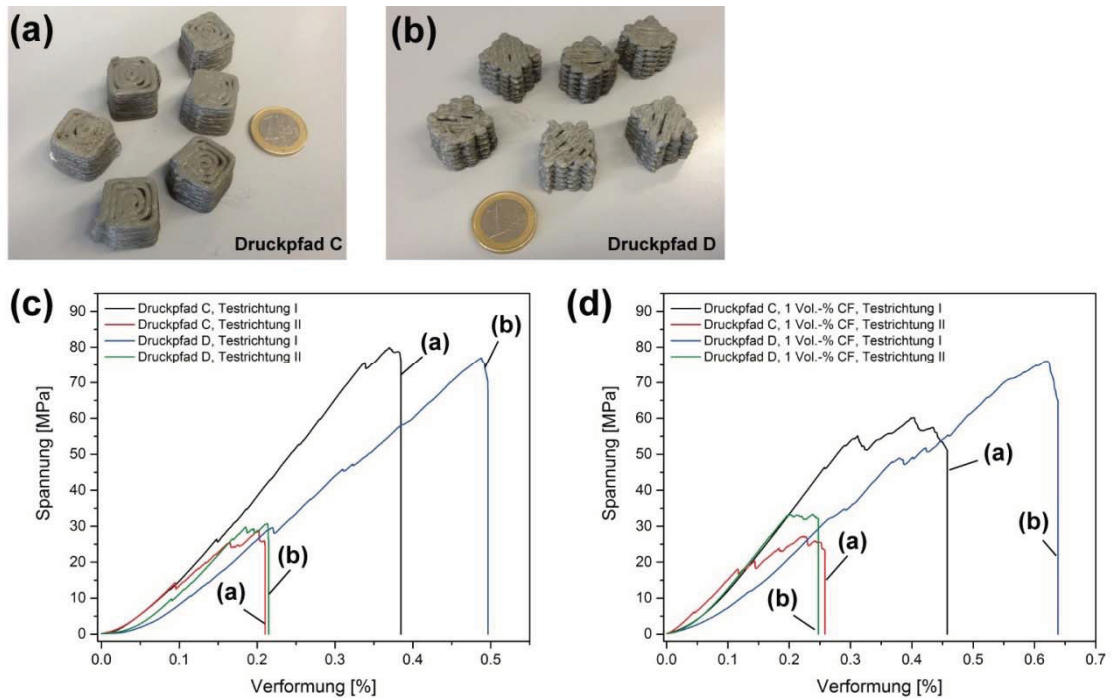


Abbildung 7-7: Fotografien der 3D-gedruckten Proben: (a) Druckpfad C und (b) Druckpfad D, (c) Spannungs-Verformungs-Diagramm der fasergefreien Proben von Druckpfad C und D, jeweils in Testrichtung I und II getestet, (d) Spannungs-Verformungs-Diagramm der Proben mit 1 Vol.-% CF von Druckpfad C und D, jeweils in Testrichtung I und II getestet.

7.2 3D-Druck zementbasierter hierarchischer Verbundwerkstoffe

Aufgrund der Tatsache, dass für die vorangegangenen Versuche zum 3D-Druck (vgl. 7.1) eine reine Zementleimmischung ohne Füllstoffe in Kombination mit hochpreisigen CF verwendet wurde, lässt den großtechnischen 3D-Druck von Tragwerken in der Bauindustrie schon allein aus Kostengründen unrealistisch erscheinen. Daher müssen, neben der Machbarkeit von 3D-gedruckten Portlandzement-Kompositen, auch Konzepte aufgezeigt werden, die die Kosten von 3D-gedruckten Objekten reduzieren können. Eine einfache Möglichkeit wäre, dass nicht, wie unter 7.1 beschrieben, Vollmaterial gedruckt wird, sondern Hohlkörper hergestellt werden, die nachträglich mit (günstigem) Normalbeton bzw. Mörtel verfüllt werden können [194]. Da solche Formkörper aus zumindest 2 verschiedenen Materialien (Form- und Füllmaterial) bestehen, werden sie im Folgenden als hierarchische Komposite bzw. hierarchische Prüfkörper bezeichnet. Diesem Konzept folgend könnte der Anteil an teurem CFRC zur Kosteneinsparung soweit reduziert werden, dass gerade die benötigte Biegezugfestigkeit des gedruckten Objekts erreicht wird, und verbleibende Hohlräume nach dem Druck „klassisch“ mit Mörtel vergossen werden.

In der 3D-Druck Präparationssoftware kann hierzu eine Wandstärke und eine Füllichte der zu druckenden Form eingestellt werden. Wird ein Bauteil beispielsweise kaum auf Biegezug beansprucht, so wäre es ausreichend nur eine Form aus CFRC zu druck-

cken und den inneren Hohlraum anschließend gänzlich mit normalem Beton/Mörtel zu verfüllen. Hierzu wird in der 3D-Druck Software die gewünschte Wandstärke der Hohlform gewählt und die Fülldicke des Innenraums der Form auf 0 % gestellt (vgl. Abbildung 7-9a und d). Wird hingegen eine höhere Biegezugfestigkeit für ein Bauteil benötigt, so wird die Fülldicke, also die Menge an CFRC im Innenraum, der Hohlform erhöht, wie anhand der 3D-Modelle in Abbildung 7-9b und c ersichtlich wird. Anhand der Fülldicke kann somit beim 3D-Druck auf einfache Art und Weise die Biegezugfestigkeit des Bauteils gesteuert werden. Ähnliche Strukturen sind z.B. aus der Natur bekannt: So sind die Knochen der Wirbeltiere von einer festen, dichten und äußerst bruchzäh Substanz, der Substantia corticalis umgeben, die für die hohe Festigkeit von Knochen verantwortlich ist. Das Innere des Knochens hingegen ist mit weniger festem, aber äußerst leichtem Gewebe, der Substantia spongiosa, verfüllt (vgl. Kapitel 2.4). Somit stellen Knochen einen Komposit dar, der hohe Festigkeit mit geringem Gewicht und folglich hoher Materialeffizienz kombiniert [89, 91, 95].

7.2.1 Druckpfad und Fülldicke der Prüfkörper

Um die prinzipielle Machbarkeit von hierarchischen Materialien im 3D-Druck aufzuzeigen und erste Anhaltspunkte für die zu erwartenden Festigkeiten zu erhalten wurden Prüfkörper der Maße $120 \times 24 \times 12$ mm hergestellt. Da der prozentuale Anteil an CFRC vor allem die Biegezugfestigkeit beeinflussen sollte, wurde für die Tests nur die 3-Punkt Biegezugfestigkeit ermittelt. Die verwendeten Druckpfade stellen eine Kombination aus Druckpfad A und B (vgl. 7.1.1) dar, wobei stets eine 4 mm dicke Wandung (Hohlform) analog zu Druckpfad A hergestellt wurde und das Innere dieser Form nach dem Muster von Druckpfad B verfüllt wurde, wie in Abbildung 7-8 dargestellt ist.

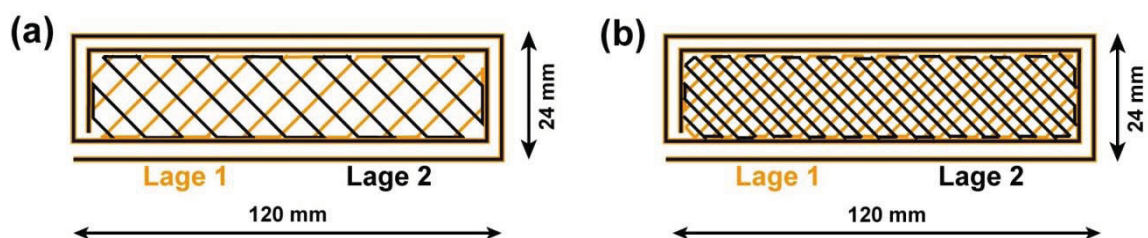


Abbildung 7-8: Illustration von Druckpfad E mit verschiedenen Fülldichten an CFRC. (a) 2 äußere, parallel gedruckte Raupen; der innere Hohlraum ist nach dem Druck zu 25 % mit CFRC gefüllt (= 25 % Fülldicke) und (b) 2 äußere, parallel gedruckte Raupen; der innere Hohlraum ist nach dem Druck zu 50 % mit CFRC gefüllt (= 50 % Fülldicke).

Um unterschiedliche Fülldichten der hierarchischen Prüfkörper testen zu können, wurden insgesamt 5 verschiedene „Gcode-Skripte“ erstellt, die zwar prinzipiell in ähnlichen Prüfkörpern resultierten (eine Kombination aus Druckpfad A und B), sich allerdings in der Fülldicke des Prüfkörpers mit CF-verstärktem Zementleim unterschieden. So resultierte das 3D-Drucken des Druckpfads E mit 0 % Fülldicke, wie bereits erwähnt, in einer einfachen Hohlform. Die Fülldicke wurde in 25 % Schritten von 0 % auf 100 % erhöht, wobei bei 100 % Fülldicke nach dem Druck ein gänzlich dichter Prüfkörper erhalten wurde. Für jede der verwendeten Fülldichten wurden 3 Prüfkörper angefertigt,

die einen Tag bei 100 % Luftfeuchtigkeit aushärteten. Anschließend wurde für die Druckpfade mit 0 % bis 75 % Fülldichte der Innenraum der Prüfkörper mit einer Mörtelmischung (50 % Sand, 30 % Zement, 10 % Wasser) verfüllt. Auf diese Art und Weise konnten stets vollkommen dichte Prüfkörper hergestellt werden (unabhängig von der eingestellten Fülldichte), die allerdings einen variierenden Anteil an CFRC im Inneren aufwiesen. Alle Prüfkörper wurden nach dem Drucken und nach dem Einfüllen von Mörtel gewogen. Entsprechend der Menge an CFRC und der Menge an Mörtel, kann nun das Verhältnis CFRC zu Mörtel berechnet werden und ist in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

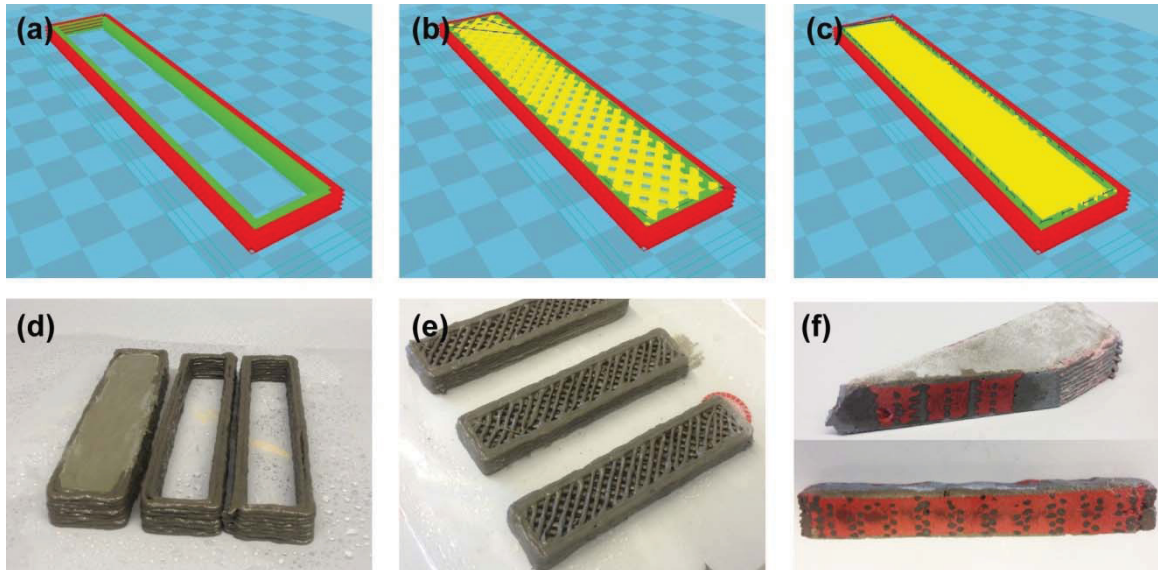


Abbildung 7-9: (a-c) Visualisierung des „Gcode-Skripts“ in Cura mit Druckpfad E – 0 % Fülldichte (keine CFRC-Füllung), Druckpfad E - 50 % Fülldichte und Druckpfad E - 100 % Fülldichte des inneren Hohlraums mit CFRC. (d) Verfüllte (links) und unverfüllte (rechts) Prüflinge von Druckpfad E – 0 % Fülldichte. (e) Druckpfad E – 50 % Fülldichte nach dem Druck und (f) aufgesägter Druckpfad E – 50 % Fülldichte nach der Verfüllung mit rot gefärbtem Mörtel, um die CFRC-Füllung nach dem Druck (grau) von der Füllung mit Mörtel (rot) unterscheiden zu können.

7.2.2 Fülldichte nach dem 3D-Druck und nach weiterer Verfüllung mit Mörtel

Vor den mechanischen Tests wurde überprüft, wie gut sich die Prüfkörper mit der Mörtelmischung einen Tag nach dem 3D-Druck füllen ließen. Vor allem bei Prüfkörpern mit hoher Fülldichte an CFRC ist es fraglich, ob sich die wenigen verbliebenen Hohlräume zufriedenstellend mit Mörtel auffüllen ließen. Daher wurden die Prüfkörper vor und nach dem Verfüllen mit Mörtel gewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-4 zusammengestellt.

Tabelle 7-4: Gewicht der Prüflinge unmittelbar nach dem 3D-Druck und nach dem Verfüllen mit Mörtel (nach 3.4.8.1 gemessene Werte ohne Maßstabskorrektur)

Im Druckprogramm gewählte CFRC-Fülldichte [%]	Gemittelttes Gewicht der Prüflinge nach dem 3D-Druck [g]	Gemittelttes Gewicht der Prüflinge nach der Verfüllung mit Mörtel [g]	Verhältnis von Mörtel zu CFRC
0	30,7 ± 0,3	85,7 ± 0,6	1,8
25	48,2 ± 0,7	88,8 ± 1,4	0,8
50	65,0 ± 0,3	88,3 ± 0,7	0,4
75	77,2 ± 4,4	87,0 ± 6,5	0,1
100	90,2 ± 4,4	90,2 ± 4,4	0

Die innen vollkommen hohlen Prüfkörper (Druckpfad E – 0 % Fülldichte) hatten vor dem Befüllen mit Mörtel ein Gewicht von 31 g, Druckpfad E – 25 % Fülldichte 48 g, Druckpfad E – 50 % Fülldichte 65 g, Druckpfad E – 75 % Fülldichte 77 g und Druckpfad E – 100 % Fülldichte etwa 90 g. Die gewogenen Prüfkörper stehen in guter Relation zu den eingestellten Fülldichten an CFRC beim 3D-Druck, da jeder 25 % Schritt bei der Steigerung der Fülldichte an CFRC einem Zuwachs von $14,9 \pm 2,3$ g des Prüfkörpergewichts entspricht. Nachdem alle Prüfkörper mit Mörtel gefüllt worden sind, war das Gewicht aller Prüfkörper nahezu identisch und liegt bei $88,0 \pm 1,5$ g. Dies zeigt zum einen, dass sich die initiale Fülldichte der Prüfkörper beim 3D-Druck sehr genau einstellen lässt und zum anderen, dass nach der Verfüllung mit Mörtel nahezu alle verbliebenen Hohlräume in dem Prüfkörper verschlossen werden konnten.

7.2.3 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analyse

Als statisch-mechanische Analysemethode wurde der 3-Punkt Biegezugversuch an den hergestellten Balkenprüflingen durchgeführt, um die Biegezugfestigkeit, wie unter 3.4.8.1 beschrieben, zu ermitteln. Da für Prüfkörper mit den Maßen $120 \times 24 \times 12$ mm keine maßstabskorrigierten Vergleichsdaten vorlagen, wurde auf eine Maßstabskorrektur gänzlich verzichtet. Die Ergebnisse des 3-Punkt Biegezugversuchs sind in Tabelle 7-5 zusammengefasst.

Tabelle 7-5: 28 d-Biegezugfestigkeit der hierarchischen Prüfkörper von Druckpfad E in Abhängigkeit des Verhältnisses von Mörtel zu CFRC

Im Druckprogramm gewählte CFRC-Fülllichte [%]	Verhältnis Mörtel zu CFRC	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]
0	1,8	12,4 ± 0,5
25	0,8	14,4 ± 0,3
50	0,4	15,1 ± 0,5
75	0,1	16,2 ± 0,3
100	0	17,5 ± 0,5

Proben, die als Hohlform gedruckt und komplett mit Mörtel verfüllt wurden (Druckpfad E – 0 % Fülllichte), zeigen eine Biegezugfestigkeit von 12,4 MPa. Wird die Fülllichte an CFRC im Inneren der Prüfkörper auf 25 % erhöht (Druckpfad E – 25 % Fülllichte), so steigt die Biegezugfestigkeit auf 14,4 MPa an. Bei 50 % CFRC Füllung wurde 15,1 MPa und bei 75 % CFRC Füllung 16,2 MPa ermittelt. Die komplett mit CFRC verfüllten Prüfkörper (Druckpfad E – 100 % Fülllichte) zeigen sogar eine Biegezugfestigkeit von 17,5 MPa. Der konstante Anstieg der Biegezugfestigkeit mit Erhöhung der Fülllichte an CFRC zeigt, dass eine Steuerung der Biegezugfestigkeit mit der Fülllichte der 3D-gedruckten Strukturen problemlos möglich ist. Aus Tabelle 7-5 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der Fülllichte an CFRC die Biegezugfestigkeit jeweils um etwa 1,5 MPa erhöht. Die Spannungs-Verformungs-Diagramme (Abbildung 7-10) zeigen, dass die Prüfkörper, die komplett mit Mörtel verfüllt wurden (Druckpfad E – Mörtel zu CFRC-Verhältnis von 1,8), kaum eine plastische Deformation vor dem Bruch zeigen, wohingegen die komplett aus CFRC gedruckten Prüfkörper (Druckpfad E – Mörtel zu CFRC-Verhältnis von 0) eine schon deutlich plastische Deformation ab etwa 0,15 % Verformung aufweisen, wie sie für faserverstärkte Portlandzementsysteme charakteristisch ist.

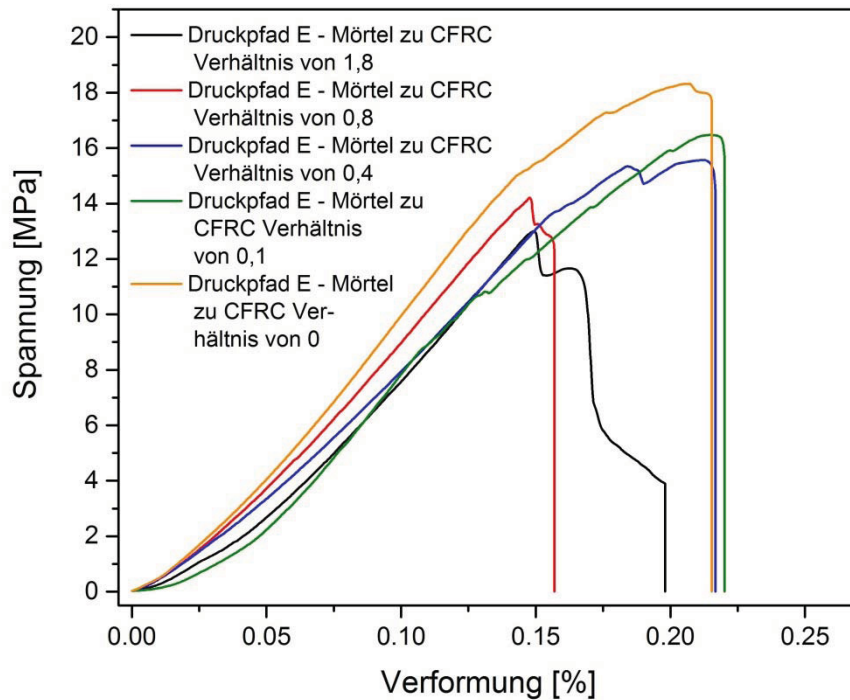


Abbildung 7-10: Spannungs-Verformungs-Kurven der hierarchischen Prüfkörper (Druckpfad E) in Abhängigkeit des Verhältnisses von Mörtel zu CFRC.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann aus den durchgeführten Versuchen gefolgert werden, dass der 3D-Druck im FDM-Verfahren eine schichtweise Herstellung von Strukturen aus Portlandzementleim und zugemischten CF ermöglicht. Durch das Verwenden von geeigneten CF (3 mm Länge) und einer entsprechend kleinen Extruderdüse (2 mm Durchmesser) kann außerdem eine Faserausrichtung in den gedruckten Strukturen erzwungen werden. Diese Faserausrichtung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Biegezugfestigkeit der hergestellten Prüfkörper, wenn die CF in Spannungsrichtung orientiert werden. Somit besteht die Möglichkeit über geeignete Druckpfade die Biegezugfestigkeit von 3D-gedruckten Objekten zu steuern. Außerdem kann gezeigt werden, dass der 3D-Druck die Herstellung hierarchischer Strukturen ermöglicht, die mit einem vordefinierten Hohlraumvolumen im Inneren gedruckt werden und anschließend mit Mörtel verfüllt werden können, um Kosten zu reduzieren. Dennoch ist anzumerken, dass die maximal ermittelte Biegezugfestigkeit (30 MPa für Vollmaterial) sicher nicht ausreicht, um eine Stahlbewehrung in Tragwerken vollständig substituieren zu können. Mit geeigneten Extrudersystemen, die auch mehr als 1 Vol.-% CF verarbeiten können, und einer Optimierung der Zementmasse mit höheren Anteilen an Füllstoffen, um Schwind bei der Härtung zu reduzieren, sind Biegezugfestigkeiten deutlich über 30 MPa jedoch keineswegs als illusorisch zu bezeichnen. Schon die händisch, mittels Einwegspritze, angefertigten Prüfkörper (vgl. Kapitel 6) zeigen, dass 120 MPa Biegezugfestigkeit auch für den 3D-Druck machbar erscheint, und mit einer solchen Festig-

keit tatsächlich auch in hochbeanspruchten Bauteilen auf eine Stahlbewehrung verzichtet werden könnte.

8 Elektrische Leitfähigkeit von Mörtelproben mit Kohlenstoffkurzfasern

Estrich ist aus dem modernen Innenausbau nicht mehr wegzudenken, da er den Druck von statischen und dynamischen Lasten gleichmäßig auf unterliegende Gebäudeteile bzw. eingebrachte Dämmungselemente verteilt. Außerdem dient er beim Innenausbau als Element zur Höhenregulierung. Zumeist wird Estrich als sog. Zementestrich, bestehend aus Portlandzement, Sand und Zuschlägen, „schwimmend“ auf einer Trennschicht aufgebracht. Zwischen der Estrichplatte und der darunter liegenden Dämmung werden für eine Bodenheizung Heizelemente (elektrisch oder wassergeführt) eingebracht. Um das Schwindverhalten und die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Spannungen in Estrich-Bodenplatten reduzieren zu können, wird der Zementestrich-Mischung häufig eine Faserbewehrung zugefügt. Würde diese Faserbewehrung in Form von elektrisch leitfähigen Fasern ausgeführt werden, so wäre eine in-situ Widerstandsbeheizung des Estrichs ohne das Verlegen von Heizelementen unterhalb der Estrichplatte möglich, insofern die zugemischten Fasern eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit (im Folgenden vereinfacht als „Leitfähigkeit“ bezeichnet) gewährleisten.

Verglichen mit Mörtel oder Beton mit einer Leitfähigkeit zwischen 10^{-5} und $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (je nach Feuchtegehalt) besitzen CF eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit, die bei etwa $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt [195]. Die elektrische Leitfähigkeit von Mörtel mit dispergierten CF wird durch Eigenschaften und Geometrie der nicht-leitfähigen Komponenten, wie Zement, Sand oder Kies, kaum beeinflusst. Hingegen beeinflusst Geometrie und Volumenanteil der CF die Leitfähigkeit maßgeblich [49]. Werden die leitfähigen CF in einer Mörtelprobe dispergiert, so steigt die Leitfähigkeit der Mörtelprobe durch Kontaktbrücken, die sich im Mörtel untereinander berührenden CF. Die Leitfähigkeit ist folglich auch über Distanzen gewährleistet, die die Einzelfaserlänge überschreiten [196]. Bisherige Untersuchungen zu CFRC haben gezeigt, dass das Zumischen von 0,5 bis 3 Volumenprozent CF genügt, um eine Erhöhung der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen zu bewirken [49, 196, 197]. Weitere Studien haben gezeigt, dass es durch Anlegen einer Spannung möglich ist CFRC zur Enteisung von Fahrbahnen zu nutzen [198] oder durch das Anlegen einer geringen Spannung (3 bis 12 V) zur Beheizung von Bodenplatten zu nutzen [199, 200]. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist es, die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften eines, an der Zusammensetzung eines Zementestrichs angelehnten, CFRC mit homogen dispergierten CF zu dokumentieren und zu prüfen, ob der Verbundwerkstoff durch Anlegen einer geringen elektrischen Spannung als Widerstandsheizung dauerhaft erwärmt werden kann. Die folgenden Daten sind größtenteils aus der bereits veröffentlichten Literaturstelle zu elektrisch beheizbaren kohlenstofffaserverstärkten Portlandzement-basierten Verbundwerkstoffen entnommen [201].

8.1 Einfluss der Fasergeometrie und des Fasergehalts auf die elektrische Leitfähigkeit

Zunächst sollen die Auswirkungen der Fasergeometrie und des Fasergehalts auf die elektrische Leitfähigkeit des CFRC untersucht werden. Dabei soll festgestellt werden welche Faserdicke, Faserlänge und welcher Volumengehalt an CF möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit gewährleisten, um mit geringen Spannungen hohe Heizleistungen erzielen zu können. Für alle durchgeführten Versuche kam die „Mörtelmischung zur Leitfähigkeitsmessung“ zum Einsatz, deren Zusammensetzung in Kapitel 3.1.3 beschrieben ist. Probenanfertigung und -lagerung erfolgten, insofern nicht abweichend beschrieben, nach Standardbedingungen (vgl. 3.3.1.4 und 3.3.1.5).

8.1.1 Einfluss des Faserdurchmessers

Um den Einfluss des Faserdurchmessers auf die elektrische Leitfähigkeit des CFRC zu untersuchen, wurden 7 µm (Toho Tenax-J HT C261) und 18 µm (Kureha C-106T) dicke CF mit 1 bis 4 Vol.-% in Proben dispergiert. Beide Fasertypen wurden mit einer Faserlänge von 6 mm zugemischt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Elektrische Leitfähigkeit der Mörtelproben in Abhängigkeit von Faserdicke und Fasergehalt

Fasergehalt [Vol.-%]	Leitfähigkeit (Faserdurchmesser = 7 µm) [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	Leitfähigkeit (Faserdurchmesser = 18 µm) [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]
1,0	$(3,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(6,1 \pm 0,1) \times 10^{-8}$
2,0	$(8,4 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,9) \times 10^{-7}$
3,0	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-7}$
4,0	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(8,0 \pm 2,5) \times 10^{-7}$

Da Proben mit 18 µm dicken Fasern bei allen getesteten Fasergehalten eine um 6 Zehnerpotenzen geringere Leitfähigkeit als Proben mit 7 µm dicken Fasern zeigen, kann gefolgert werden, dass die Faserdicke die Leitfähigkeit signifikant beeinflusst. Aufgrund des Verhältnisses der Faserradien von 7:18 enthalten Proben, die 18 µm dicke Fasern enthalten, etwa 6,6 mal weniger Einzelfasern als Proben mit 7 µm dicken Fasern (Abbildung 8-1). Folglich ist die Faservernetzung durch Kontaktbrücken in Proben, die weniger Einzelfasern enthalten deutlich geringer, womit ebenso die Leitfähigkeit der Probe drastisch absinkt. Vergleicht man den relativen Gehalt an Einzelfasern, so würde eine Probe mit 1 Vol.-% 18 µm dicken Fasern in etwa so viele Einzelfasern enthalten wie eine Probe mit 0,15 Vol.-% 7 µm dicken Fasern. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass 7 µm dicke CF für möglichst hohe Leitfähigkeiten zugemischt werden sollten.

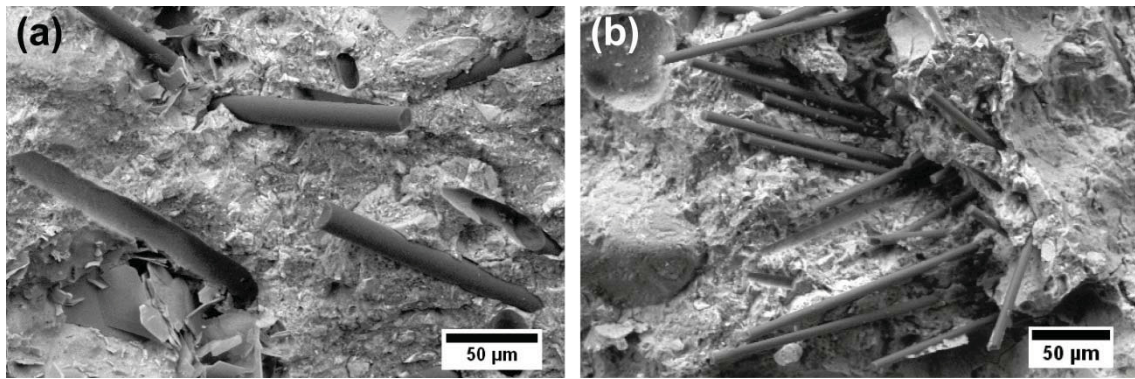


Abbildung 8-1: ESEM-Aufnahmen von Proben mit 2 Vol.-% Fasergehalt. (a) 18 µm Durchmesser CF, (b) 7 µm Durchmesser CF.

8.1.2 Einfluss der Faserlänge

Nachdem gezeigt wurde, dass die Faserdicke und damit der Gehalt an Einzelfasern im CFRC die Leitfähigkeit stark beeinflussen, soll weiterhin untersucht werden, ob dies ebenso für die Faserlänge gilt, indem 1 bis 6 mm lange Fasern in Mörtelproben dispergiert wurden. Als 1 mm lange Schnitffasern wurden die Procotex CF-10-TDA und als 3 bzw. 6 mm lange Schnitffasern die Toho Tenax HT C261 CF verwendet. Da eine Faserlänge über 6 mm die Verarbeitbarkeit des CFRC bei hohen Fasergehalten negativ beeinflusst, wurde 6 mm als maximale Faserlänge gewählt. Bei allen Proben wurden 7 µm dicke Fasern verwendet. In Tabelle 8-2 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung des CFRC aufgelistet.

Tabelle 8-2: Elektrische Leitfähigkeit der Mörtelproben in Abhängigkeit von Faserlänge und Fasergehalt

Fasergehalt [Vol.-%]	Leitfähigkeit (Faserlänge = 1 mm) [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	Leitfähigkeit (Faserlänge = 3 mm) [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	Leitfähigkeit (Faserlänge = 6 mm) [$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
1,0	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(3,8 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
2,0	$(3,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(8,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(8,4 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
3,0	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
4,0	$(2,8 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$

Bei Proben mit 1 mm Faserlänge sind große Unterschiede in der Leitfähigkeit im Vergleich zu Proben mit 3 bzw. 6 mm Faserlänge festzustellen. Die Leitfähigkeit der Proben mit 1 mm Faserlänge ist um 5 Zehnerpotenzen geringer als bei Proben mit 3 und 6 mm langen Fasern, wenn nur wenige Volumenprozent Fasern (1 bis 2 %) zugemischt werden. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass zu kurze Fasern kein kontinuierliches Kontaktbrückennetzwerk im Komposit aufbauen können, wenn zu geringe Volumenanteile beigemischt werden. Wird der Volumenanteil auf 3 bis 4 % erhöht, so steigt die Leitfähigkeit von $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ an, jedoch erzielen

längere Fasern bei höheren Volumenanteilen noch höhere Werte ($10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Folglich wird die Leitfähigkeit von einer Faserlänge bis 3 mm stark beeinflusst. Werden hingegen längere Fasern als 3 mm verwendet (in diesem Fall 6 mm) ändert sich die Leitfähigkeit kaum mehr. Nur bei geringeren Volumengehalten von 1 % Fasern ist eine etwas erhöhte Leitfähigkeit für 6 mm lange Fasern feststellbar. Hingegen sinkt bei einem Volumenanteil von 4 % die Leitfähigkeit des CFRC bei 6 mm langen Fasern, im Vergleich zu 3 mm Faserlänge, wieder ab. Dies ist vermutlich auf eine schlechtere Verarbeitbarkeit und damit inhomogenere Faserverteilung, bei 6 mm Faserlänge und hohen Fasergehalten zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine hohe Leitfähigkeit und gute Verarbeitbarkeit CF mit einer Faserlänge von 3 mm verwendet werden sollten.

8.1.3 Einfluss des Fasergehalts

Wie bereits für Proben mit unterschiedlicher Faserdicke festgestellt wurde, wird die Leitfähigkeit von CFRC von der Anzahl an elektrisch leitfähigen Einzelfasern pro Volumenelement bestimmt. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch die Entstehung von Fasernetzwerken (Clustern), die durch Faserkontaktbrücken durchgehend leitfähige Gebiete ausbilden. Solange nun keine Faserverbrückung zwischen den einzelnen Clustern im Prüfkörper vorhanden sind, ist die elektrische Leitfähigkeit der Probe als Ganzes gering und steigt mit steigendem Fasergehalt auch nur geringfügig an. Überschreitet jedoch der Fasergehalt eine kritische Konzentration (Schwellenwert), ab derer sich auch ein durchgehendes Kontaktbrückennetzwerk zwischen den einzelnen Clustern ausbilden kann, wird die Leitfähigkeit drastisch erhöht. Innerhalb des Schwellenwertbereichs steigt die Leitfähigkeit daher, bei nur geringer Erhöhung des Fasergehalts, exponentiell an. Ist der Schwellenwertbereich überschritten, steigt die Leitfähigkeit nur mehr geringfügig bei weiterer Erhöhung des Fasergehaltes an. In der Literatur wird dieses Verhalten durch die Perkolationstheorie beschrieben, die bereits in Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit von CFRC diskutiert wurde [196, 197].

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Fasergehalt ist in Abbildung 8-2 halblogarithmisch für Proben mit 3 mm langen und 7 μm dicken Fasern (Toho Tenax HT C261) dargestellt. Zwischen 0 und 0,1 Vol.-% Fasergehalt sind die Fasern homogen in den untersuchten Proben verteilt. Es bilden sich zwar Cluster, die eine gute elektrische Leitfähigkeit über kurze Distanzen ermöglichen aus, jedoch stellen diese ersten Cluster noch kein durchgängiges Netzwerk im Prüfkörper zur Verfügung. Die Leitfähigkeit des CFRC ist daher gering und liegt zwischen $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wird nun der Fasergehalt auf über 0,1 Vol.-% erhöht steigt die Leitfähigkeit von $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 0,1 Vol.-% auf $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei 0,4 Vol.-% drastisch an. Zurückzuführen ist der starke Anstieg der Leitfähigkeit auf die zunehmende Vernetzung der Fasercluster, die ein immer besser verbundenes Fasernetzwerk innerhalb der Probe zur Verfügung stellen. Der Schwellenwert für einen starken Anstieg der Leitfähigkeit kann bei der untersuchten Fasergeometrie (3 mm Länge, 7 μm Durchmesser) mit 0,1 Volumenprozent angegeben werden und reicht bis zu einem Fasergehalt von etwa 1,0 Volumenprozent. Über einem

Fasergehalt von 1,0 Volumenprozent steigt die Leitfähigkeit nur mehr langsam an. Da sich nun ein durchgängiges Kontaktbrückennetzwerk in den untersuchten Proben ausgebildet hat, kann die Leitfähigkeit nur mehr über eine einfache Erhöhung des Volumenanteils, der folglich nur linear mit dem Fasergehalt ansteigt, erzielt werden. Die Leitfähigkeit steigt daher von $3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1,0 Vol.-% auf $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 4,0 Vol.-% an. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Fasergehalt zeigt, dass der Volumenanteil an CF bei mindestens 1,0 Prozent liegen sollte, um eine möglichst hohe Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffs zu gewährleisten. Da die Verarbeitbarkeit des CFRC bei einem Volumenanteil von über 2 Prozent deutlich absinkt, kann daher ein Fasergehalt zwischen 1 und 2 Volumenprozent als idealer Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und guter Verarbeitbarkeit angesehen werden.

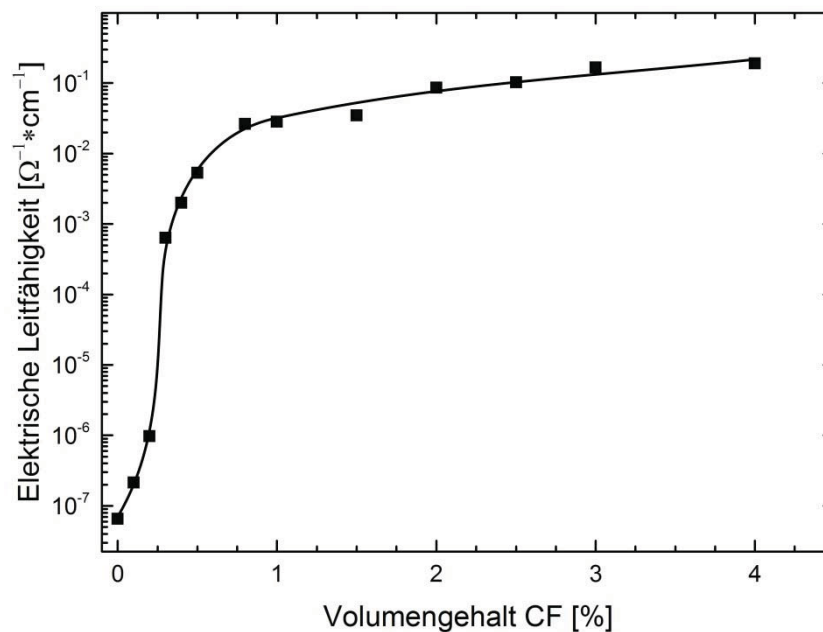


Abbildung 8-2: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Volumengehalt an CF in halb-logarithmischer Skalierung. Von 0,1 bis 1,0 Vol.-% ist ein starker Anstieg der Leitfähigkeit erkennbar, der ab 1,0 Vol.-% deutlich abflacht.

8.2 Einfluss des Elektrodenmaterials auf die elektrische Leitfähigkeit

Um einen leitfähigen Zementestrich kontaktieren zu können, müssen Elektroden ins Material einbracht werden. Angesichts hoher pH-Werte (pH 12 bis 13) und hohen Ionenaktivitäten in Bindemittelsystemen auf Zementbasis, ist der Einsatz von Metallen als Elektrodenmaterial, aufgrund von Korrosion zu Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten, problematisch. Des Weiteren ist beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden die Elektrolyse der im Bindemittelsystem enthaltenen Feuchtigkeit unvermeidbar, wobei der entstehende Sauerstoff die Korrosion weiter vorantreibt. In der Literatur wird zumeist die Korrosion von Stahl diskutiert, da Stahl das mit Abstand meist verwendete Bewehrungsmaterial darstellt [7, 202]. Im Folgenden werden die Elektrodenmaterialien

Kupfer, V2A-Stahl, Blei, Graphit und Silber zur elektrischen Beheizung von CFRC untersucht und ein besonderes Augenmerk auf die lange und zuverlässige Leitfähigkeit des Komposits gelegt. Die Elektroden wurden in Prüfkörper mit 2 Vol.-% 3 mm CF bei einem Elektrodenabstand von 5 cm eingebracht und der elektrische Widerstand zwischen den beiden Elektroden gemessen, wie in Abbildung 8-3 dargestellt ist. Nach 28 Tagen Aushärtezeit wurde ein erstes Mal der Widerstand gemessen, anschließend wurden die Prüfkörper 24 Stunden bei 12 V Wechselspannung beheizt und anschließend erneut der Widerstand gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst.

Tabelle 8-3: Elektrischer Widerstand der Mörtelproben in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials

Elektroden-material	Elektr. Widerstand nach 4 Wochen Aushärtung bei RT [Ω]	Elektr. Widerstand nach Anlegen einer 12 V Wechselspannung für 24 h [Ω]
Kupfer	$(5,7 \pm 2,5) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^3$
V2A-Stahl	$(6,4 \pm 1,7) \times 10^2$	$(7,6 \pm 1,2) \times 10^5$
Blei	$(9,2 \pm 0,6) \times 10^4$	$(1,9 \pm 1,3) \times 10^6$
Graphit	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^2$	$(1,9 \pm 0,5) \times 10^2$
Silber	$(3,0 \pm 0,9) \times 10^2$	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^2$

Proben mit Kupfer-, Edelstahl-, Graphit- und Silberelektroden zeigen nach einer Aushärtezeit von 28 Tagen geringe Widerstände von $(1,5 \pm 0,4) \times 10^2$ bis $(6,4 \pm 1,7) \times 10^2 \Omega$. Graphit gewährleistet von den erwähnten Materialien die höchste, Edelstahl die geringste Leitfähigkeit. Hingegen ist der gemessene Widerstand bei Blei-Elektroden um 2 Zehnerpotenzen höher und liegt bei $(9,2 \pm 0,6) \times 10^4 \Omega$. Wird nun eine elektrische Spannung von 12 V an die Elektroden angelegt, steigt der Widerstand der Kupfer-, Edelstahl- und Bleielektroden deutlich an und erreicht bis zu $(1,9 \pm 1,3) \times 10^6 \Omega$ für Blei-Elektroden. Dieser starke Anstieg des Widerstands ist auf Korrosionseffekte durch das Anlegen der Spannung und damit des Beheizens des CFRC zurückzuführen. Hingegen zeigen Graphit- und Silberelektroden nach 24 Stunden Beheizung kaum Korrosionseffekte, die sich in deutlich verringerter Leitfähigkeit bemerkbar machen würden. Graphit zeigt einen geringfügig höheren Widerstand von $(1,4 \pm 0,3) \times 10^2 \Omega$, Silberelektroden weisen hingegen nach 24 Stunden Beheizung sogar einen geringeren Widerstand von nur $(1,4 \pm 0,3) \times 10^2 \Omega$ auf. Folglich kann festgestellt werden, dass für einen elektrisch beheizbaren Zementestrich Graphit- oder Silberelektroden zum Einsatz kommen sollten, da in Anbetracht der Versuchsergebnisse nur hier eine Beheizung ohne Korrosion der Elektroden realistisch erscheint. Graphit stellt daher aufgrund deutlich geringerer Kosten das Material der Wahl für die folgenden Versuche dar.

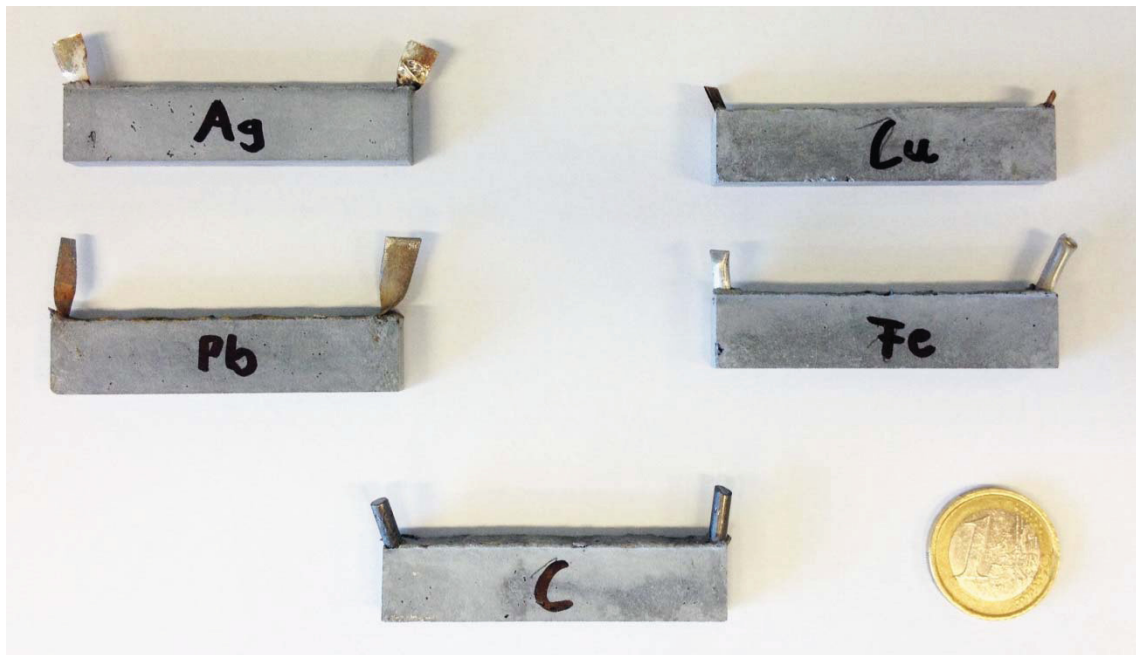


Abbildung 8-3: Fotografie der Proben mit eingebetteten Elektroden: Links Silber- (Ag) und Bleielektroden (Pb), rechts Kupfer- (Cu) und V2A-Stahlelektroden (Fe) und unten Graphitelektroden (C).

8.3 Einfluss der elektrischen Beheizung auf die Biegezugfestigkeit

Um negative Einflüsse einer in-situ Widerstandsbeheizung auf die mechanische Festigkeit eines Zementestrichs untersuchen zu können, wurden jeweils 6 Prüfkörper zunächst 28 Tage unter Normbedingungen gelagert und anschließend in einem Exsikkator 1, 2, 3 und 4 Wochen auf 60 °C erwärmt. Für eine Oberflächentemperatur von 60 °C der Prüfkörper genühten etwa 8 V Wechselspannung. Jeder Prüfkörper wurde im Durchschnitt mit etwa 0,4 W beheizt. Nach 54 Tagen erfolgte anschließend mit allen Prüfkörpern die Ermittlung der Biegezugfestigkeit, die Tabelle 8-4 zu entnehmen ist. Wiederum kamen 3 mm lange und 7 µm dicke Fasern (Toho Tenax HT C261) bei einem Fasergehalt von 2 Volumenprozenten zum Einsatz. Bei Raumtemperatur wurde für die Prüfkörper eine Leitfähigkeit von $(8.6 \pm 0.2) \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ festgestellt, bei einer Temperatur von 60 °C erhöht sich die Leitfähigkeit, aufgrund der Halbleitereigenschaften von Graphit bzw. der CF auf $(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei längerer Beheizung der Proben zeigte sich, dass die Biegezugfestigkeit von ursprünglich 28,9 MPa (nicht beheizt) auf ein Maximum von 34,4 MPa anstieg (3 Wochen beheizt). Dies entspricht einer Festigkeitszunahme von etwa 20 % und deutet allgemein auf einen positiven Einfluss der Beheizung auf die Biegezugfestigkeit hin. Erklärt werden kann die Erhöhung der Festigkeit durch die Umwandlung von mechanisch wenig stabilem Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit dem zugemischten Microsilica in mechanisch äußerst stabile CSH-Phasen bei erhöhten Temperaturen, wie auch von anderen Autoren berichtet wurde [203]. Die leichte Abnahme der Biegezugfestigkeit für Proben, die 4 Wochen beheizt wurden, wie

Tabelle 8-4 zu entnehmen ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf statistische Varianzen zurückgeführt werden, da lediglich 6 Proben pro Versuchsreihe getestet wurden.

Tabelle 8-4: Ermittelte Biegezugfestigkeit der Proben nach 1, 2, 3 und 4 Wochen Beheizung bei 60 °C

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz, nicht beheizt	28,9 ± 3,6	19,3 ± 2,4
1 Woche bei 60°C	32,3 ± 1,6	21,5 ± 1,1
2 Wochen bei 60°C	33,5 ± 3,2	22,3 ± 2,1
3 Wochen bei 60°C	34,4 ± 3,4	22,9 ± 2,3
4 Wochen bei 60°C	33,4 ± 1,7	22,3 ± 1,1

8.4 Dynamisches Heizungskonzept

Um ein einfaches Konzept für eine Bodenheizung mittels eines kohlenstofffaserverstärkten Zementestrichs testen zu können, wurde ein Prototyp einer Heizplatte hergestellt, der eine dynamische Beheizung ermöglichen soll. Die Platte selbst hatte die Maße 100 × 100 × 8 mm und wurde mit 2 Volumenprozenten 3 mm langen und 7 µm dicken CF (Toho Tenax HT C261) hergestellt. „Dynamische Beheizung“ soll bedeuten, dass die Platte nicht nur als Ganzes, sondern auch nur Teilbereiche der Platte beheizt werden können. Hierfür wurden 10 Graphitstäbe (1 mm dick) als Elektroden in die Platte eingelassen, wie in Abbildung 8-4 dargestellt ist. Entscheidend hierbei ist, dass 5 Stäbe auf der Oberseite (Nummer 1a bis 5a) und 5 Stäbe auf der Unterseite (Nummer 1b bis 5b) eingearbeitet wurden, wobei der Abstand der Stäbe auf jeder Seite 20 mm zueinander betrug. Die Stäbe der Oberseite waren um 90 °C zu den Stäben der Unterseite versetzt. Der vertikale Abstand der Elektrodenstäbe betrug etwa 6 mm, da die Platte eine Dicke von 8 mm aufwies. Da die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenstäbe mit $3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ deutlich höher als die des Heizestrichs mit $8 \times 10^0 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ist, genügt es die Elektroden von nur einer Seite zu kontaktieren. Wird nun eine Spannung auf Ober- und Unterseite der Platte angelegt, fließt der elektrische Strom vertikal durch die Platte, wobei durch das Kontaktieren nur einzelner Stäbe der Bereich, der beheizt werden soll, gesteuert werden kann, je nachdem welches Stabmuster an die Spannungsquelle angeschlossen wird. So werden, wenn nur die linke Seite der Platte beheizt werden soll, alle Elektroden an der Unterseite (1a bis 5a) sowie die Elektrode 1b der Oberseite kontaktiert. Werden beispielsweise die Elektroden 3a sowie 1b bis 5b mit der Spannungsquelle verbunden, wird nur die Mitte der Platte beheizt. Um die gesamte Platte zu beheizen, müssen folglich alle Elektroden angesteuert werden. In Abbildung 8-4 sind die erwähnten Beheizungsfälle im Wärmebild dargestellt, wobei gut zu erkennen ist, dass das Konzept wie beschrieben auch in der Praxis funktioniert. Durch Varia-

tion der angelegten Spannung kann die Oberflächentemperatur des zu beheizenden Bereichs gesteuert werden. Wird z.B. eine 3 V Wechselspannung an die Elektroden angelegt, so kann man nach 20 Minuten Beheizung eine Oberflächentemperatur auf der Platte von 34 °C messen. Wird die Spannung auf 6 oder 12 °C erhöht, so steigt die Temperatur auf 53 bzw. 103 °C.

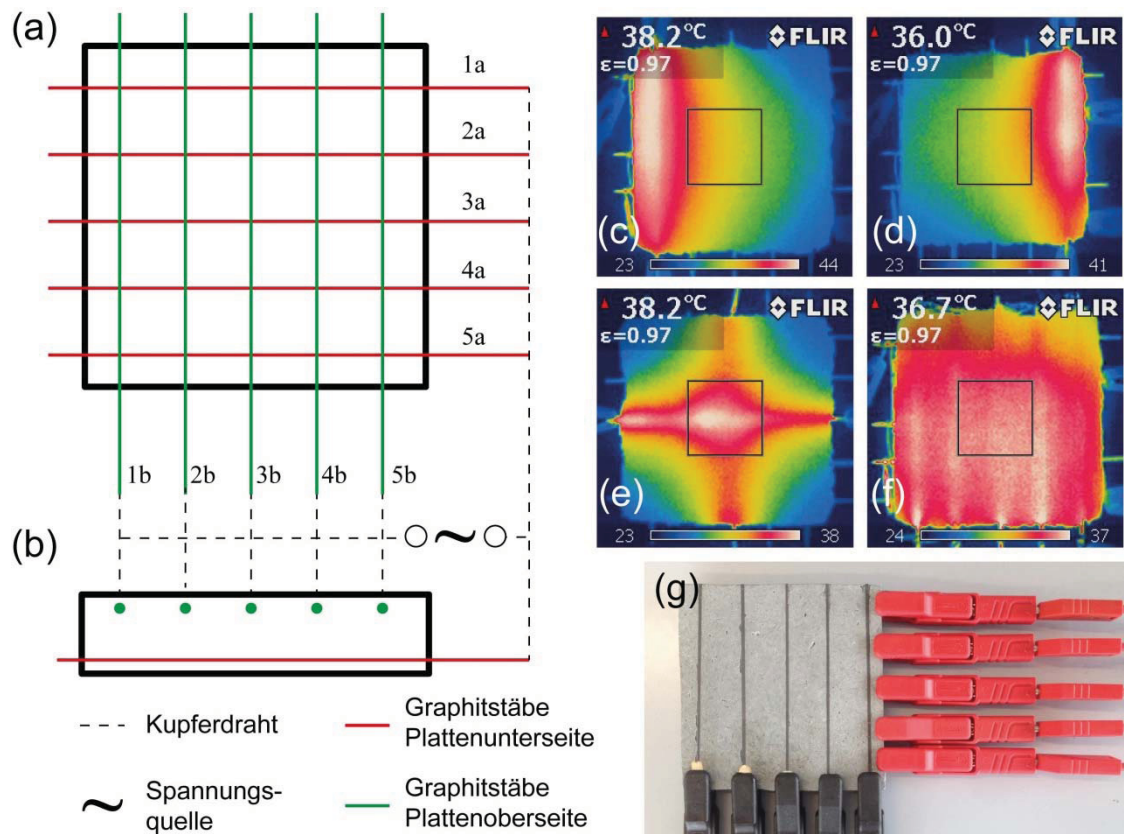


Abbildung 8-4: Versuchsplatte (100 × 100 × 8 mm) eines dynamischen Heizkonzepts: (a, b) Skizze der in die Platte eingelassenen Graphitelektroden auf der Oberseite (grün) und der Unterseite (rot). Infrarotbilder (FLIR i50 Wärmebildkamera) der Beheizung bei der Kontaktierung von (c) Elektrode 1a bis 5a und 1b, (d) Elektroden 1a bis 5a und 5b, (e) Elektroden 3a und 1b bis 5b und (f) aller Elektroden. (g) Fotografie der Versuchsplatte mit Kontaktierung aller Elektroden durch Krokodilklemmen.

Die experimentellen Befunde zeigen, dass gezielt einzelne Bereiche der vorgestellten dynamischen Heizplatte erwärmt werden können und durch eine Regulierung der Spannung (3-12 V) die Oberflächentemperatur kontrolliert werden kann. Da bei einer Spannung von lediglich 3 V schon eine Oberflächentemperatur von 34°C erreicht wird, kann davon ausgegangen werden, dass auch bei deutlich dickeren Platten eine Spannung von 12 bis 24 V ausreichen dürfte, um Böden oder Wände effektiv zu erwärmen. Dennoch sollte in weiteren Langzeitstudien geklärt werden, ob die elektrische Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit des CFRC auch über mehrere Jahre bis Jahrzehnte bei dauerhafter Beheizung erhalten bleibt.

8.5 Ergebnisse und Diskussion

Es kann experimentell gezeigt werden, dass Portlandzementmörtel durch homogenes Dispergieren von 1 bis 2 Volumenprozent Kohlenstofffasern, mit einer Länge von 3 mm und einer Dicke von 7 μm , eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweist. Die gemessene Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist ausreichend, um den Verbundwerkstoff mit einer 8 V Wechselspannung auf 60 °C zu erhitzen. Auch nach 4 Wochen Beheizung sinkt die Biegezugfestigkeit der Proben, im Vergleich zu einer unbeheizten Referenz, nicht ab, sondern steigt tendenziell sogar geringfügig an. Weiterhin wird gezeigt, dass Silber- und Graphitelektroden bei der Beheizung eines Zementestrichs nicht merklich korrodieren und daher auch dauerhaft eingesetzt werden könnten. Werden Elektroden zur Beheizung in die Ober- und Unterseite einer Estrichplatte eingelassen, so ist eine dynamische Beheizung der Platte möglich, wodurch einzelne Bereiche der Platte unabhängig voneinander erwärmt werden können. Bei einem Beheizungstest mit einer 12 V Wechselspannung konnte eine Oberflächentemperatur von über 100 °C erreicht werden. Dennoch müssen Versuche in größerem Maßstab durchgeführt werden, um die Praxistauglichkeit des Konzepts für Estrichplatten mit mehreren Metern Kantenlänge zu beweisen.

Obwohl die Energiekosten für eine kW/h Strom deutlich über denen von Holz, Öl oder Gas liegen, bietet das vorgestellte Konzept eines elektrischen Heizmörtels bzw. Heizestrichs auch viele Vorteile gegenüber konventionellen Heizungssystemen. Zum einen könnte die benötigte Gesamtenergie zum Beheizen eines Raumes gleichmäßig über Wände, Decken und Böden in den Raum eingebracht werden, wodurch ein angenehmes Raumklima erreicht werden kann. Zum anderen kann durch das dynamische Heizkonzept z.B. auf eine unnötige Beheizung hinter Möbeln (z.B. Regale, Schränke, etc.) verzichtet werden, wodurch Energie eingespart werden kann. Natürlich könnte nach einer etwaigen Änderung der Möblierung eines Raums die Beheizung flexibel entsprechend den neuen Gegebenheiten angepasst werden, indem man die Ansteuerung der Elektroden passgenau verändert. Außerdem kann das beschriebene Heizkonzept einfach durch das Einlassen von Elektroden und Zumischen von Kohlenstofffasern zur Mörtel-/Estrichmischung realisiert werden, wodurch die Systemkosten minimal gehalten werden können.

9 Weitere Versuche zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit von Mörtelproben

Im folgenden Kapitel soll eine Zusammenfassung der Ergebnisse der zahlreichen Ideen, Vorversuche und Nebenprojekte gegeben werden. Da das eigentliche Thema dieser Dissertation „Verbundwerkstoffe auf Basis von Portlandzement und Kohlenstoffkurzfasern“ damit bestenfalls tangiert wird, dient dieses Kapitel lediglich der Auflistung dieser Ergebnisse. Auf eine detaillierte Diskussion und Analyse der Ergebnisse soll verzichtet werden. Ebenso wurde im Theorie- und Experimententeil auf eine Erwähnung der meisten, hier durchgeführten Untersuchungen verzichtet, weshalb vor dem jeweiligen Themengebiet die nötigen Informationen bzw. theoretischen Grundlagen kurz angeführt werden.

9.1 Zumischen von weiteren Hochleistungsfasern

Neben CF sind auch weitere Hochleistungsfasern als Bewehrung für Portlandzementsysteme denkbar, da diese Fasern ähnliche Eigenschaften wie CF aufweisen. Tabelle 9-1 gibt einen Überblick über Fasern und deren Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls als Verstärkungsfasern für Portlandzementmörtel untersucht wurden. Aus Gründen der Verarbeitbarkeit und auch aus Kostengründen in der praktischen Anwendung wurde dabei stets ein Volumengehalt von 1 Vol.-% gewählt, der sich schon für die Versuche zur Oberflächenmodifizierung von CF als vorteilhaft erwiesen hat.

Tabelle 9-1: Eigenschaften der verwendeten Hochleistungsfasern

Faserprobe	Durchmesser [μm]	Dichte [g/cm ³]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Schnittlänge [mm]	Bezugsquelle
Glasfaser (AR-Force D-6)	20	2,68	3.500	72	6	DuraPact
Basaltfaser (BS 13 0064 12)	13	2,67	4.200	93	6	Incotology
Dyneema-Fasern (SK 75)	17	0,98	3.600	120	6	DSM
Aramid-Fasern (Twaron HM)	12	1,44	2.900	127	6	Swiss-Composite
Siliciumcarbid-Fasern (Nicalon)	14	2,55	3.000	210	6	COI Ceramics
Stahlfasern (Daye-6/0.2)	200	7,8	2.500	205	6	Daye Metallic Fibres

9.1.1 Faser- und Probenpräparation

Da alle anorganischen Fasern, bis auf Stahlfasern, eine Schlichte für duroplastische Kunststoffe auf der Faseroberfläche aufwiesen, wurden diese Fasertypen einer Temperaturbehandlung unterzogen, um die Schlichte zu entfernen. Abbildung 9-1 zeigt, dass ab einer Temperatur von 250 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Schlichte zu verbrennen beginnt und, je nach Fasertyp, bei 450 bis 500 °C vollständig verbrannt ist. Folglich wurden die Fasern in einem Nabertherm N 7/H Röhrenofen mit einer Heizrate von 200 °C/h unter synthetischer Luft (90 ml/min Durchfluss) auf 500 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, sodass die Fasern auf Raumtemperatur abkühlen konnten. Alle anderen Fasern (Dyneema-, Aramid- und Stahlfasern) wurden so verwendet, wie sie vom Hersteller geliefert wurden.

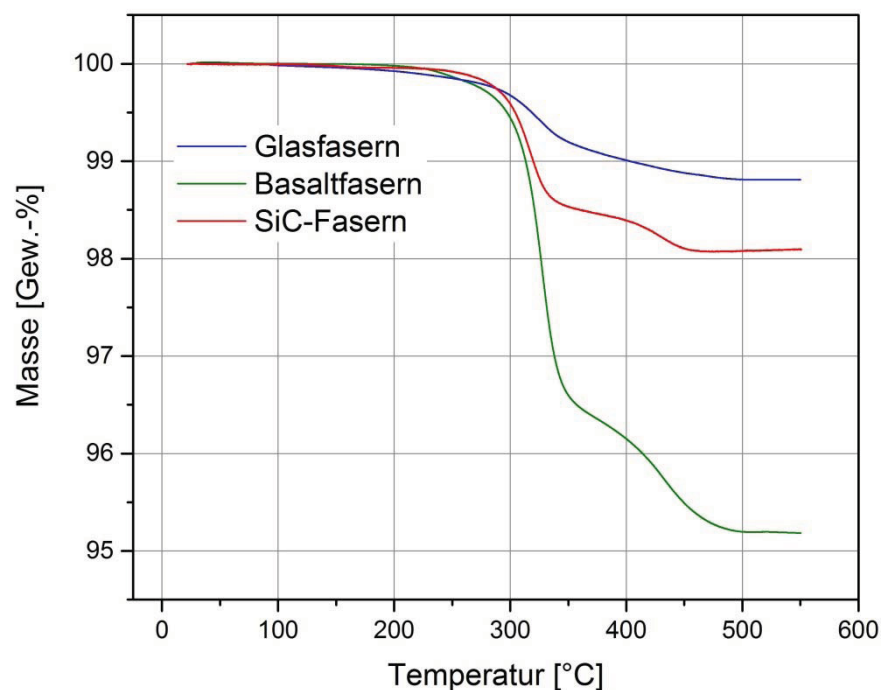


Abbildung 9-1: TGA-Messung von Glas-, Basalt- und SiC-Fasern in synthetischer Luft von RT bis 550 °C. Ab etwa 250 °C beginnt die Zersetzung der Schlichte, die je nach Fasertyp bei 450 bis 500 °C abgeschlossen ist.

Die Proben wurden analog zu den Mörtelproben mit homogen dispergierten CF („Mörtelmischung für dispergierte CF“) angefertigt, wie im Experimentaltail unter 3.1.3 und 3.3.1.1 beschrieben wird. Die Probenlagerung und die Durchführung der SMA sind ebenfalls dem Experimentaltail analog zu Proben mit homogen dispergierten CF zu entnehmen. Für alle Fasern wurde ein Fasergehalt von 1 Vol.-% den Mörtelproben zugemischt. Die SMA beschränkt sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an 60 × 13 × 6 mm (± 0,3 mm) Prüfkörpern.

9.1.2 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche sind Tabelle 9-2 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass bis auf Stahlfasern alle getesteten Fasern eine Erhöhung der Biegezugfestigkeit im Vergleich zu einer faserfreien Referenz bewirken. Glas-, Basalt- und Aramid-Fasern zeigen mit etwa 18 MPa eine nachweisbare, aber eher geringere Erhöhung der Festigkeit zur Referenz mit 15,6 MPa. Bei Dyneema-Fasern konnte mit 23,2 MPa Biegezugfestigkeit eine 50 %ige Steigerung zur Referenz ermittelt werden und der Zusatz von 1 Vol.-% Siliciumcarbid-Fasern (SiC-Fasern) bewirkte mit über 32 MPa eine Verdopplung der Biegezugfestigkeit zur Referenz. Im Vergleich zu 1 Vol.-% oxidierten CF mit etwa 29 MPa Biegezugfestigkeit (vgl. 5.1.1.3) konnte bei dieser Versuchsreihe nur mit SiC-Fasern eine vergleichbar hohe Festigkeit erreicht werden.

Tabelle 9-2: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit 1 Vol.-% zugemischten Fasern

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz (faserfrei)	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,6
1,0 Vol.-% Glasfasern	18,1 ± 1,2	12,4 ± 0,8
1,0 Vol.-% Basaltfasern	18,1 ± 1,2	12,0 ± 0,8
1,0 Vol.-% Dyneema-Fasern	23,2 ± 4,5	15,4 ± 3,0
1,0 Vol.-% Aramid-Fasern	18,4 ± 0,6	12,3 ± 0,4
1,0 Vol.-% SiC-Fasern	32,2 ± 5,7	21,5 ± 3,8
1,0 Vol.-% Stahlfasern	13,3 ± 1,8	8,9 ± 1,2

9.1.3 Diskussion

Da alle verwendeten Fasern ähnlich hohe Zugfestigkeitswerte (2.500 bis 4.200 MPa) wie CF (3800 MPa) aufweisen, sind offensichtlich andere Parameter als die Zugfestigkeit für das schlechte Abschneiden einiger Fasern verantwortlich. Bei Stahlfasern ist sicherlich das Länge-zu-Querschnitt-Verhältnis für die schlechte Biegezugfestigkeit zu nennen. Da die Fasern mit 200 µm mehr als 10 mal dicker als alle anderen verwendeten Fasern sind, jedoch ebenfalls eine identische Länge von 6 mm aufweisen, kann darauf geschlossen werden, dass die kritische Faserlänge bei Stahlfasern deutlich unterschritten wird. Bei Glas-, Basalt-, Dyneema- und Aramid-Fasern ist das Länge-zu-Querschnitt-Verhältnis (12-20 µm Dicke, 6 mm Länge) ähnlich dem von CF (7 µm Dicke, 3 mm Länge), weshalb aufgrund der Ergebnisse aus den Versuchen mit CF davon auszugehen ist, dass die kritische Faserlänge erreicht bzw. überschritten wird. Hingegen ist der E-Modul dieser Fasern mit 70 bis 120 GPa nur etwa halb so hoch wie der von CF (230 GPa), d.h. diese Fasern sind deutlich elastischer als CF. Beim mechanischen Test ist folglich davon auszugehen, dass die Zementmatrix der Mörtelprobe ver-

sagt bevor die Fasern ihre maximale Zugbelastung aufnehmen können (vgl. 2.3.1). Mörtelproben mit SiC-Fasern, die eine vergleichbare Biegezugfestigkeit wie Mörtelproben mit CF aufweisen, sind durch die ähnlich hohen E-Module der SiC-Fasern (wie CF) zu erklären. Die Fasern sind hier in der Lage ihre maximale Zugbelastung aufzunehmen, bevor die Zementmatrix versagt, und können damit den Verbundwerkstoff effektiv verstärken.

Abschließend kann gefolgert werden, dass neben der Wahl des richtigen Länge-zu-Querschnitt-Verhältnisses der Bewehrungsfaser auch die mechanischen Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen, um Portlandzement-Komposite effektiv verstärken zu können. Neben einer hohen Zugfestigkeit (>3.000 MPa) ist auch ein hoher E-Modul (>200 GPa) der Fasern essentiell, um das volle Potential der Verstärkungsfaser im Zug- bzw. Biegezugversuch ausnutzen zu können. Ähnliche Erkenntnisse wurden auch schon bei den Versuchen mit unterschiedlichen Typen an Kohlenstofffasern gewonnen (vgl. Kapitel 4.3).

9.2 Zusatz von Graphenoxid

Seit 2010 der Nobelpreis für Physik für grundlegende Experimente mit Graphen vergeben wurde, haben Graphen und verwandte Materialien auch Einzug in die Baustoffforschung gehalten [204, 205]. Als Graphen werden einzelne, intakte „Graphitmonolagen“ bzw. „Flächenkristalle“ bezeichnet, die eine hohe Zugfestigkeit (125.000 MPa) und einen hohen E-Modul (1.000 GPa) aufweisen [206], wodurch Graphen als Verstärkungsmaterial sehr attraktiv erscheint. Da die Herstellung größerer Mengen Graphen derzeit noch sehr aufwändig ist, wird in der Baustoffforschung meist Graphenoxid verwendet, das die oxidierte Form des Graphens darstellt. Hierbei werden die Graphitmonolagen von Flockengraphit mittels starker Oxidationsmittel mit funktionellen Gruppen (Epoxid-, Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxygruppen) versehen und die Graphenoxidlagen mit Ultraschall in kolloidale Flocken mit monomolekularer Schichtdicke delaminiert [207, 208]. Je nach Synthesemethode und Oxidationsgrad liegt das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff bei 2,1:1 bis 2,9:1 [209]. Aufgrund der hohen Festigkeit, des hohen E-Moduls und der vorhandenen Sauerstofffunktionen, die eine gute Einbindung in die Zementmatrix versprechen (vgl. 5.1), wurde Graphenoxid als weiteres mögliches Verstärkungsmaterial für Portlandzementsysteme geprüft.

9.2.1 Probenanfertigung

Die Herstellung von Graphenoxid (GO) erfolgte nach der sog. *improved Synthesis* wie von *Marcano et al.* beschrieben wurde [210]. Nach Synthese und Aufreinigung wurde das GO in einem Exsikkator über NaOH getrocknet, um den Mörtelmischungen definierte Feststoffgehalte zugeben zu können. Das GO wurde für das Anfertigen der Mörtelproben trocken abgewogen, ins Anmachwasser gegeben und anschließend solange im Ultraschallbad behandelt bis eine homogene Dispersion vorlag. Da die Zugabe von GO das Anmachwasser stark eindickte konnte nur ein maximaler Gehalt von 0,75 Vol.-%

% GO untersucht werden, da sich die Mörtelproben bei höheren Mengen GO nicht mehr homogenisieren ließen. Ansonsten wurden die Prüfkörper analog zu den Mörtelproben mit homogen dispergierten CF („Mörtelmischung für dispergierte CF“), wie im Experimentaltail unter 3.1.3 und 3.3.1.1 beschrieben, hergestellt. Die Probenlagerung und die Durchführung der SMA sind ebenfalls dem Experimentaltail, analog zu Proben mit homogen dispergierten CF, zu entnehmen. Die SMA beschränkt sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit an $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern.

9.2.2 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Tabelle 9-3 zeigt die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche der Mörtelproben mit zugemischtem GO. Verglichen mit der Referenz ohne GO sinkt die 28 Tage Biegezugfestigkeit bei Zugabe von 0,15 Vol.-% GO um 20 % von 15,6 MPa auf 12,0 MPa ab. Auch bei Zumischen von einem höheren GO-Gehalt von 0,75 Vol.-% konnte nur eine Biegezugfestigkeit von 12,3 MPa festgestellt werden, die ebenfalls unter der Festigkeit der Referenz ohne GO liegt. Neben der geringeren 28 Tage Festigkeit, die im Biegezugversuch quantitativ ermittelt wurde, konnte auch bei der Probenlagerung qualitativ eine geringere Festigkeit der Proben (im Vergleich zur Referenz) festgestellt werden, da die GO-haltigen Proben noch mehrere Tage nach der Präparation mit dem Fingernagel eingedrückt werden konnten.

Tabelle 9-3: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit zugemischtem Graphenoxid

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz (ohne GO)	15,6 \pm 0,9	10,4 \pm 0,5
0,15 Vol.-% GO	12,0 \pm 0,9	8,0 \pm 0,6
0,75 Vol.-% GO	12,3 \pm 0,4	8,2 \pm 0,3

9.2.3 Diskussion

Für einen festigkeitssteigernden Effekt des GO in Mörtelproben ist theoretisch eine möglichst homogene Dispersion des GO notwendig, um die hochfesten GO-Flocken gleichmäßig in die sich bildenden Zementphasen einbringen zu können. Bilden sich hingegen Agglomerate, so kann GO nicht mehr sein Potential entfalten, da die GO-Flocken innerhalb der Agglomerate gegeneinander verschoben werden können, ähnlich der Graphen-Lagen im Graphit. Abbildung 9-2a zeigt, dass bei einem pH-Wert von 7 im Anmachwasser eine homogene Dispersion von GO vorliegt. Wird jedoch der pH-Wert dieser GO-Dispersion auf 13 erhöht, wie er in einer Mörtelmischung vorliegt, so agglomerieren die GO-Monolagen zu makroskopischen Flocken (Durchmesser bis zu 500 μ m), die eine homogene Dispersion von GO-Monolagen in der Mörtelmischung

verhindern. Auch im Dünnschliff einer getesteten Mörtelprobe (Abbildung 9-2b) sind die großen Agglomerationen als schwarze Bereiche gut erkennbar. Aufgrund der unzureichenden Dispersion des GO in Mörtelproben kann abschließend gefolgert werden, dass GO in den verwendeten Volumenkonzentrationen in Portlandzementsystemen keinen festigkeitssteigernden Effekt zeigt.

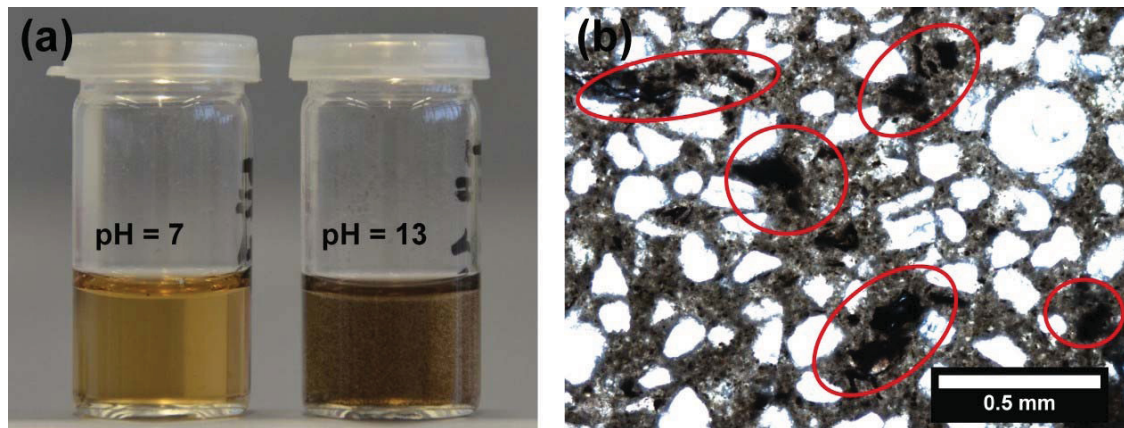


Abbildung 9-2: (a) 2 Schnappdeckelgläser mit GO: Links bei pH 7 homogen dispergiert und rechts ausgeflockt bei pH 13. (b) Dünnschliff einer Mörtelprobe mit 0,75 Vol.-% GO: Gut zu erkennen sind die dunklen GO-Agglomerationen (die größten Ausflockungen sind rot umkreist).

9.3 Zusatz von Cellulose

Aufgrund der hohen Festigkeit (vgl. Tabelle 9-4), der guten Verfügbarkeit und der günstigen Preise (im Vergleich zu synthetischen Fasern), stellt Cellulose ein vielversprechendes Verstärkungsmaterial für Baustoffe dar. Neben industriell hergestellten Cellulosefasern als Schnittfaserverstärkung (analog zu Kohlenstoffschnittfasern), wurden kristalline Nanocellulose (engl. crystalline nanocellulose, CNC) und bakterielle Nanocellulose (engl. bacterial nanocellulose, BNC) als weitere nano-skalige Zuschläge neben Graphenoxid getestet.

Tabelle 9-4: Eigenschaften der verwendeten Cellulosefasern, CNC und BNC

Faserprobe	Durchmesser [μm]	Länge [μm]	Zugfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bezugsquelle
Cellulosefasern (Viscont HT)	37	6.000	525	66	Glanzstoff Industries
CNC	0,003- 0,007 ^[211]	0,125- 0,296 ^[211]	470- 890 ^[212]	138 ^[212]	Eigene Synthese
BNC	0,02- 0,1 ^[213]	3-5 ^[214]	2.000 ^[215]	134 ^[215]	Hergestellt von Andreas Kalytta-Mewes

9.3.1 Probenanfertigung

Die Cellulosefasern Viscont HT wurden als Roving bezogen und mit einer Hebel-schneidemaschine auf eine Faserlänge von 6 mm abgelängt. Die Fasern wurden ansonsten so verwendet, wie vom Hersteller geliefert. Die CNC wurde, wie von *Leung et al.* beschrieben, aus Cellulosefasern (Sigmacell Cellulose, Type 50) mittels Oxidation durch APS hergestellt [211]. Nach Synthese und Aufreinigung lag die CNC als wässrige Suspension vor, deren Feststoffgehalt mittels TGA bestimmt wurde. Zum Einmischen in die Mörtelproben wurde die CNC-Suspension im Anmachwasser mit einem Ultraschallbad homogenisiert und anschließend das Anmachwasser, mit der darin suspendierten CNC, in die (noch trockene) Mörtelmischung gegeben und verrührt. Die BNC wurde auf Basis des *Acetobacter Xylinum* Bakteriums (DSMZ-Nummer: DSM-No 2004) in einem Nata-Medium von Andreas Kalytta-Mewes gezüchtet und lag nach der Herstellung als gefriergetrocknetes nanofaseriges 3-dimensionales Netzwerk vor [216, 217], das vor dem Einrühren in die Mörtelmischung mit einer Kinematica Polymix PX-MFC 90 D Mühle zu etwa 1-2 mm großen Flocken gehäckselt wurde. Die BNC-Flocken wurden, ebenso wie die Cellulosefasern, in die schon fertig angerührte Mörtelmischung gegeben und solange vermengt bis eine homogene Mischung vorlag. Die Mörtelmischung und die Prüfkörperanfertigung für die SMA entsprechen ansonsten der von Mörtelproben mit homogen dispergierten CF, wie im Experimentalteil unter 3.1.3 und 3.3.1.1 beschrieben ist. Die Probenlagerung und die Durchführung der SMA können ebenfalls dem Experimentalteil analog zu Proben mit homogen dispergierten CF entnommen werden. Die SMA beschränkt sich auf die Ermittlung der 28 Tage 3-Punkt Biegezugfestigkeit von $60 \times 13 \times 6$ mm ($\pm 0,3$ mm) Prüfkörpern.

9.3.2 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

In Tabelle 9-5 sind die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche zusammengefasst. Verglichen mit der Referenz ohne Cellulosezusätze mit 15,6 MPa zeigen die eindispergierten Cellulosefasern bei 1 Vol.-% Fasergehalt mit ebenfalls 15,6 MPa keine Steigerung der Biegezugfestigkeit; bei 3 Vol.-% Cellulosefasern ist ein leichter Rückgang der Festigkeit auf 14,5 MPa festzustellen. Ebenso zeigt der Zusatz von CNC in der Mörtelprobe einen leichten Rückgang der Festigkeit bei 1 Vol.-% auf 11,6 MPa. Beim Zumischen von 3 Vol.-% CNC ist sogar eine deutliche Abnahme der Biegezugfestigkeit auf nur mehr 2,1 MPa festzustellen. Auch die Proben mit BNC zeigen keine Steigerung, sondern eine Abnahme der Biegezugfestigkeit auf 11,6 MPa. Somit kann für keinen der getesteten Cellulosezusätze eine Erhöhung der Biegezugfestigkeit festgestellt werden.

Tabelle 9-5: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit zugemischter Cellulose

Mörtelprobe	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Referenz (ohne Cellulose)	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,5
1,0 Vol.-% Cellulosefasern	15,6 ± 0,7	10,4 ± 0,4
3,0 Vol.-% Cellulosefasern	14,5 ± 0,6	9,7 ± 0,4
1,0 Vol.-% CNC	11,6 ± 0,9	7,7 ± 0,6
3,0 Vol.-% CNC	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1
1,0 Vol.-% BNC	11,6 ± 0,9	7,7 ± 0,6

9.3.3 Diskussion

Wie schon unter 9.1 für Glas-, Basalt-, Dyneema- und Aramid-Fasern beschrieben, weisen auch die Cellulosefasern eher geringe E-Module (verglichen mit CF oder SiC-Fasern) auf. Damit ist mit diesen elastischen Fasern keine effektive Verstärkung von Portlandzementsystemen möglich, da die Zementmatrix versagt bevor die Fasern ihre maximale Zugbelastung aufnehmen können (vgl. 2.3.1). Hingegen weisen CNC und BNC deutlich höhere E-Module als die Cellulosefasern auf, jedoch kommt hier ein anderer Mechanismus zum Tragen, der die Verfestigung des Bindemittels Portlandzement beeinträchtigt. Sowohl die CNC als auch die BNC wirken hygroskopisch und neigen folglich dazu das zugegebene Anmachwasser zu binden. Dadurch steht den Klinkerphasen des Zements nur mehr eine reduzierte Menge Wasser zur Hydratation zur Verfügung, wodurch die Ausbildung der Hydratphasen beeinträchtigt wird. Die Hemmung der Hydratation äußert sich durch eine plastische Verformbarkeit der Proben, die teils noch mehrere Tage nach Anfertigung der Proben gegeben ist. Die Probe mit 3 Vol.-% CNC konnte beispielsweise noch 7 Tage nach der Anfertigung mit dem Fingernagel eingedrückt werden. Aufgrund der nur teilweisen Hydratation der Klinkerphasen fallen die ermittelten Biegezugfestigkeiten der Proben entsprechend gering aus. Abschließend kann aus den durchgeführten Versuchen gefolgert werden, dass es mit den getesteten Cellulosezusätzen nicht möglich ist eine effektive Erhöhung der Biegezugfestigkeit von Portlandzementsystemen zu erzielen.

9.4 Wärmebehandlung

Für eine Erhärtungsbeschleunigung von Betonfertigteilen wird häufig eine Wärmebehandlung des Betons angewendet, da bei erhöhten Temperaturen das Wachstum der Hydratphasen beschleunigt werden kann [18]. Auch die Endfestigkeit lässt sich durch eine Temperaturbehandlung steigern, da bei erhöhten Temperaturen Mineralphasenneubildungen einsetzen, die z.B. Ettringit oder Monosulfat in mechanisch äußerst stabi-

le CSH-Phasen überführen [218]. Wird des Weiteren der Zementmischung Microsilica zugefügt, so kann bei erhöhten Temperaturen eine Reaktion zwischen Portlandit und Microsilica hin zu CSH-Phasen beobachtet werden [203, 219]. Je nach Endtemperatur und Dauer der Wärmebehandlung kann so die Druckfestigkeit, aber auch die Biegezugfestigkeit der Portlandzementsysteme deutlich gesteigert werden. Im Folgenden soll untersucht werden, ob durch eine Wärmebehandlung die Biegezugfestigkeit von CF-verstärkten Mörtelproben weiter erhöht werden kann.

9.4.1 Probenanfertigung und Temperaturprogramm

Es wurden 6 Probenchargen (Maße der Prüfkörper $60 \times 13 \times 6$ mm) angefertigt, wobei bei 3 Probechargen 1 Vol.-% CF (bei 425°C oxidiert, vgl. 5.1.1) zugemischt wurden. Die „Mörtelmischung für dispergierte CF“ und die Anfertigung der Proben erfolgten wie im Experimentaltail (3.1.3 und 3.3.1.1) zu dispergierten CF beschrieben. Die Referenzproben (nicht wärmebehandelt) wurden wie üblich 28 Tage unter Standardbedingungen gelagert. Anschließend wurde die Biegezugfestigkeit mittels 3-Punkt Biegung bestimmt. Die 80°C wärmebehandelten Proben wurden 24 Stunden bei RT und 100 % LF gelagert, in einen Exsikkator bei 100 % LF überführt und langsam (10°C/h) auf 80°C erhitzt. Die Proben wurden 3 Tage bei 80°C wärmebehandelt und anschließend langsam auf RT abgekühlt (10°C/h). Die mechanische Prüfung erfolgte 5 Tage nach Anfertigung der Proben. Für die 230°C Wärmebehandlung wurden Proben 24 Stunden bei RT und 100 % LF gelagert, in einen Berghof Autoklaven mit 30 ml demin. H_2O gegeben (12 Prüfkörper pro Autoklav) und langsam (10°C/h) auf 230°C erhitzt. Die Proben wurden einen Tag bei 230°C belassen und anschließend langsam auf RT abgekühlt (10°C/h). Die Ermittlung der Biegezugfestigkeit erfolgte 5 Tage nach der Anfertigung der Proben. In Abbildung 9-3 ist die Wärmebehandlung im Exsikkator bei 80°C und Autoklaven bei 230°C dargestellt.

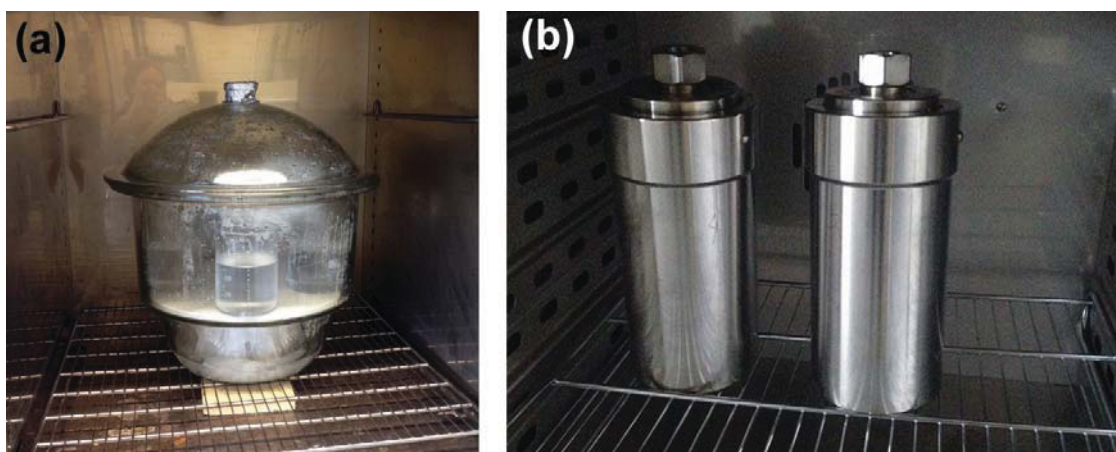


Abbildung 9-3: (a) Exsikkator mit Mörtelproben bei 80°C im Trockenschrank. (b) Autoklaven bei 230°C mit Mörtelproben im Trockenschrank.

9.4.2 Ergebnisse der statisch-mechanischen Analysen

Die Ergebnisse der 3-Punkt Biegezugversuche sind Tabelle 9-6 zu entnehmen. Für faserfreie Proben kann die Biegezugfestigkeit der nicht wärmebehandelten Referenz von 15,6 MPa auf 24,3 MPa bei 80 °C und 27,0 MPa bei 230 °C gesteigert werden. Dies zeigt, dass durch die Wärmebehandlung schon die Biegezugfestigkeit einer faserfreien Probe deutlich um 55 % (80 °C) bzw. 73 % (230 °C) erhöht werden kann. Die Referenz mit CF zeigt auch ohne Wärmebehandlung eine Biegezugfestigkeit von 28,5 MPa, die über der von faserfreien, wärmebehandelten Proben liegt. Werden die Proben mit CF nun wärmebehandelt, so kann bei 80 °C die Festigkeit nur geringfügig auf 29,3 MPa gesteigert werden. Auch eine Wärmebehandlung bei 230 °C führt nur zu einem leichten Anstieg der Biegezugfestigkeit auf 33,5 MPa.

Tabelle 9-6: 28 d-Biegezugfestigkeit der temperaturbehandelten Mörtelproben mit und ohne CF

Mörtelprobe	Temperaturbehandlung	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.1 ermittelt [MPa]	Biegezugfestigkeit nach 3.4.8.3 maßstabskorrigiert [MPa]
Faserfrei (Referenz)	-	15,6 ± 0,9	10,4 ± 0,5
Faserfrei	80°C	24,3 ± 1,5	16,2 ± 1,0
Faserfrei	230°C	27,0 ± 1,1	18,0 ± 0,7
1,0 Vol.-% CF (Referenz)	-	28,5 ± 2,4	19,0 ± 1,6
1,0 Vol.-% CF	80°C	29,3 ± 1,4	19,5 ± 1,4
1,0 Vol.-% CF	230°C	33,5 ± 0,9	22,3 ± 1,7

9.4.3 Diskussion

Es kann gezeigt werden, dass eine Wärmebehandlung bei den verwendeten Mörtelproben zu einer deutlichen Steigerung der Biegezugfestigkeit führt, wenn keine CF-Verstärkung verwendet wird. Bei Proben mit eindispersierten CF kann ebenfalls eine geringfügig höhere Festigkeit festgestellt werden, jedoch ist die Steigerung im Vergleich zu einer unbehandelten Referenz eher als gering zu beurteilen. Dennoch kann eine Wärmebehandlung für faserverstärkte Portlandzementsysteme genutzt werden um rasch hohe Frühfestigkeiten zu erzielen. Eine Erwärmung auf 80 °C und das Zumischen von 1 Vol.-% führt beispielsweise schon nach 5 Tagen zu einer Biegezugfestigkeit von etwa 30 MPa.

9.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, dass keiner der nano-skalierten Zusätze Graphenoxid, kristalline Nanocellulose oder bakterielle Nanocellulose zu einer Erhöhung der Biegezugfestigkeit von Portlandzementssystemen führt. Im Gegenteil ist bei diesen Zusätzen bei allen durchgeführten Experimenten ein Rückgang der Festigkeit der getesteten Mörtelproben zu verzeichnen. Hingegen kann durch das Zumischen anderer synthetischer Kurzfasern in fast allen getesteten Fällen eine Erhöhung der Biegezugfestigkeit festgestellt werden. Um ähnlich hohe Festigkeiten zu erreichen, wie sie für eine CF-Bewehrung erzielt werden kann, ist allerdings ein optimiertes Länge-zu-Querschnitt-Verhältnis der Bewehrungsfaser zu beachten. Ebenso sollten Fasern mit einer geringen Bruchdehnung gewählt werden, um ein Versagen der Zementmatrix, bevor die Verstärkungsfaser ihre maximale Last aufnehmen kann, zu vermeiden. Werden diese Parameter bei der Wahl der Verstärkungsfaser beachtet, wie sie z.B. für SiC-Fasern mit 6 mm Länge zutreffen, können sogar noch höhere Festigkeiten, als für CF-verstärkte Portlandzementssysteme belegt, nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigen die Experimente zur Erwärmung von Mörtelproben, dass mit einer Temperaturbehandlung die Biegezugfestigkeit gesteigert werden kann. Für faserverstärkte Proben ist jedoch weniger die erreichte Endfestigkeit interessant, als vor allem hohe Frühfestigkeiten, die schon nach 5 Tagen festgestellt werden konnten.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Untersuchung von Verbundwerkstoffen mit erhöhter Biegezugfestigkeit auf Basis von Kohlenstoffkurzfasern und Portlandzement. Es wurden die Fasergeometrie, der Fasergehalt und die Oberflächenchemie der Verstärkungsfasern hinsichtlich einer hohen Biegezugfestigkeit der resultierenden Faser-Zement-Komposite untersucht. Neben dem homogenen Dispergieren von CF in Mörtelproben wurde ein Verfahren vorgestellt, das es ermöglicht die CF in Portlandzementleimproben in einer Vorzugsorientierung auszurichten. Dadurch wurde eine deutlich höhere Biegezugfestigkeit erreicht, als es mit homogen dispergierten Fasern möglich ist. Außerdem wurden faserverstärkte Zementleimproben mit ausgerichteten CF erfolgreich im 3D-Druck hergestellt und ihre mechanische Festigkeit getestet. Neben den erfolgreich durchgeführten Versuchen zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit wurden außerdem die elektrische Leitfähigkeit der Faser-Zement-Komposite untersucht und ein Konzept erarbeitet, das die hohe Leitfähigkeit von Mörtelproben mit dispergierten CF für ein Heizkonzept von Zementestrichen vorschlägt.

10.1 Zusammenfassung

Kapitel 4 zeigt, dass bei Zumischen von bis 3 Vol.-% CF die Festigkeit der Mörtelproben deutlich erhöht werden kann. Über 3 Vol.-% CF steigt die Biegezugfestigkeit, bei weiterem Zumischen von CF, nur mehr geringfügig an, da die Faserdispersion stark beeinträchtigt wird. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass bei den untersuchten Mörtelproben eine Faserlänge ab 3 mm zu einer überkritischen Bewehrung führt. Unter 3 mm Faserlänge wird die kritische Faserlänge unterschritten und damit die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben reduziert. Bei Mörtelproben mit CF länger als 6 mm sinkt hingegen die Biegezugfestigkeit der Mörtelproben ebenfalls wieder ab, da die Faserdispersion beeinträchtigt wird. Zusammenfassend wird für CF mit 7 μm Durchmesser eine Faserlänge zwischen 3 und 6 mm und ein Volumengehalt zwischen 1 und 3 Vol.-% als optimal für das homogene Dispergieren in Mörtelmischungen festgestellt. Außerdem sollte für eine hohe Biegezugfestigkeit der Mörtelproben CF mit mindestens 3000 MPa Zugfestigkeit und 200 GPa E-Modul verwendet werden. Das Bruchverhalten solcher CF-verstärkter Proben zeigt dabei charakteristische Eigenschaften einer überkritischen Bewehrung (vgl. Abbildung 10-1) mit einem deutlich erkennbaren Bereich plastischer Verformung im Vergleich zu einer unbewehrten Probe.

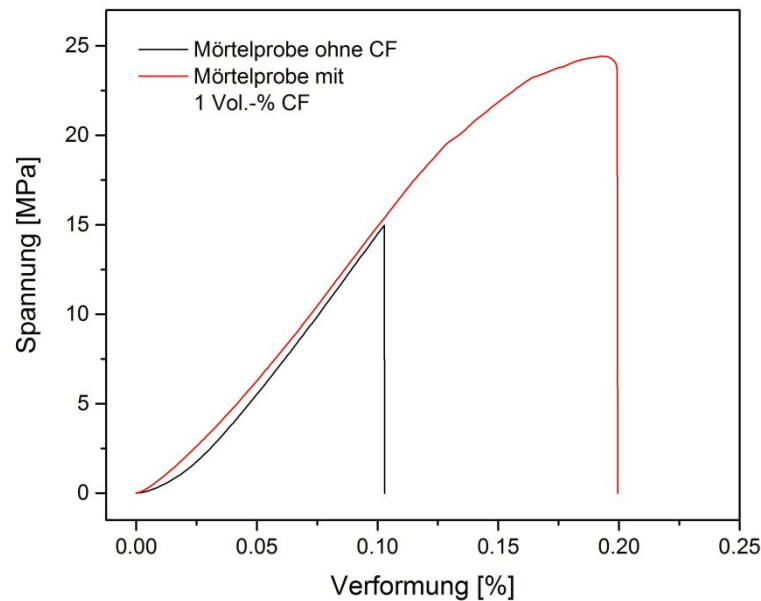


Abbildung 10-1: 3-Punkt Biegezugversuch einer Mörtelprobe ohne Fasern und mit 1 Vol.-% CF bei überkritischer Faserbewehrung.

In Kapitel 5 wird die Oberflächenmodifizierung von CF vorgestellt. Die Versuche zur Gasphasenfunktionalisierung von CF ergeben, dass für eine O_2 - und CO_2 -Plasma-behandlung eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf der Faseroberfläche nachgewiesen werden kann. Die NH_3 -Plasma-behandlung führt analog zu einer erhöhten Stickstoffkonzentration auf der CF-Oberfläche. Bei den mechanischen Testreihen von Mörtelproben mit plasmabehandelten CF ist festzustellen, dass ein hoher Anteil an Stickstoff (NH_3 -Plasma) zu geringeren Biegezugfestigkeiten als bei unbehandelten CF führt. Ebenso führen die im CO_2 -Plasma behandelten CF in Mörtelproben nicht zu einer Erhöhung der Biegezugfestigkeit, im Vergleich zur Referenz ohne Plasmabehandlung. Beim O_2 -Plasma ist hingegen durch die richtige Wahl der Plasmaparameter (50 W Generatorenergie und 50 mbar Gasdruck) und der Behandlungsdauer (2 Minuten) eine Steigerung der Biegezugfestigkeit von Mörtelproben mit derart behandelten CF möglich. Hier kann die Biegezugfestigkeit von 25,1 MPa einer Probe mit unbehandelten CF auf 26,7 MPa gesteigert werden und damit das beste Ergebnis für plasmabehandelte CF erzielt werden. Bei der thermischen Behandlung von CF zeigt sich, dass die Endtemperatur der Behandlung entscheidend für die mechanischen Eigenschaften der CF in Mörtelproben ist. Unter 400 °C in oxidativer Atmosphäre ist die Funktionalisierung der Faseroberfläche nur unvollständig und das Anbindeverhalten der Faser an die Zementmatrix gering. Bei etwa 425 °C wird ein Optimum erreicht, wobei mit CF, die bei dieser Temperatur behandelt wurden, eine deutliche Steigerung der Biegezugfestigkeit von Mörtel auf 28,5 MPa, im Vergleich zu unbehandelten CF, mit 25,1 MPa ermöglicht wird. Wird hingegen die Endtemperatur der Behandlung weiter gesteigert, so zeigt sich, dass die Faseroberfläche zunehmend geschädigt und die Biegezugfestigkeit von Mörtelproben mit so behandelten CF reduziert wird. Zusammenfassend kann die thermische Behandlung der CF bei 425 °C als einfaches und effizientes Verfahren der Gasphasenfunktionalisierung von CF herausgestellt werden.

Die Versuche zum Beschichten von CF ergeben, dass sowohl eine Silicat- als auch eine Polyanilin-Beschichtung erfolgreich auf die CF aufgebracht werden kann. Für die Silicat-Beschichtungen wird mittels TGA 1,2 bis 11,2 % SiO_2 auf der CF-Oberfläche nachgewiesen. Allerdings zeigen die Proben, trotz der vorhandenen SiO_2 -Umhüllung keine erhöhte Biegezugfestigkeit in Mörtelproben. Für die Polyanilin-Beschichtung kann, im Vergleich zu einer Referenzfaser ohne Beschichtung, mittels AFM eine deutlich höhere Rauigkeit der Faseroberfläche ermittelt werden. Allerdings wird auch hier, analog zur Silicat-Beschichtung, im Biegezugversuch keine höhere Festigkeit für Mörtelproben (im Vergleich zu unbehandelten CF) festgestellt. Daher sind die auf CF aufgetragenen Beschichtungen nicht geeignet um die Biegezugfestigkeit von Portlandzementsystemen durch derart behandelte CF zu steigern.

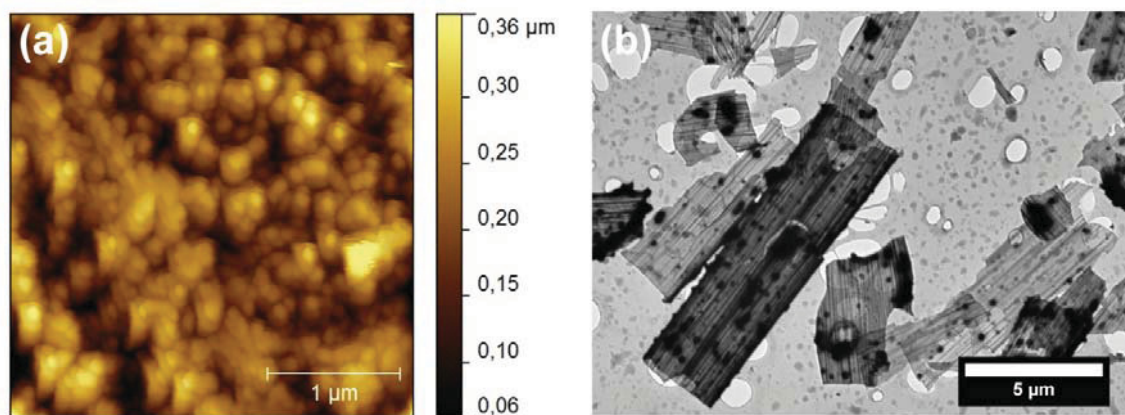


Abbildung 10-2: (a) AFM-Aufnahme einer rauen Faseroberfläche mit Polyanilin-Beschichtung. (b) Silicat-Hüllen nach TGA-Messung von CF mit Silicat-Beschichtung.

Um die Biegezugfestigkeit noch weiter, als es mit homogen dispergierten CF möglich wäre zu steigern, wird in Kapitel 6 die Düsentchnik als Verfahren zur Ausrichtung von CF in Zementleimproben vorgestellt (vgl. Abbildung 10-3a). Dabei werden die CF zunächst in einer Zementleimmasse homogen dispergiert und anschließend durch eine Düse gedrückt, die einen kleineren Durchmesser als die mittlere Faserlänge der CF besitzt, wie in Abbildung 10-3a dargestellt ist. Es kann nachgewiesen werden, dass eine 2 mm breite Düse geeignet ist 3 mm lange CF zu 60 % bis 70 % in einer Vorzugsorientierung auszurichten. Die Düsentchnik ermöglicht es Zementleimproben mit 1 bis 3 Vol.-% CF herzustellen, bei denen die CF im Biegezugversuch in Belastungsrichtung ausgerichtet sind. Die Biegezugfestigkeit kann dadurch bei 1 Vol.-% gerichteten CF bis auf 47 MPa und bei 3 Vol.-% bis auf 120 MPa erhöht werden. Die Druckfestigkeit wird bei Proben mit gerichteten CF nicht wesentlich beeinflusst und liegt bei 80 bis 90 % der Festigkeit von faserfreien Proben. Der Anstieg der Biegezugfestigkeit bei 3 Vol.-% CF entspricht hingegen 1340 % im Vergleich zu einer faserfreien Referenz und liefert erste Hinweise darauf, dass es sich dabei um ein zementbasiertes Material mit völlig neuen Eigenschaften (Biegezugfestigkeit > Druckfestigkeit) handelt. Daher werden als Vergleichsmaterial, neben gewöhnlichen Zementleimproben, auch die Substantia corticalis des Knochengewebes und Buchenholz herangezogen, da diese hochfesten Biomaterialien Ähnlichkeiten im Bruchverhalten zeigen. Abbildung 10-3b zeigt Kraft-

Verformungs-Kurven von Zementleim mit 3 Vol.-% gerichteten CF und der Substantia corticalis eines Rinderknochens. Gut zu erkennen ist, dass beide Materialien zunächst linear-elastische Verformung zeigen, die in eine plastische Verformung übergeht, bis das Material bricht. Beide Werkstoffe verfügen also über effizient arbeitende Mechanismen, die zum einen das Ausbreiten von Rissen hemmen, und zum anderen Spannungen von der Initialrisszone ins umliegende Material ableiten. Dadurch ist das resultierende Material (sowohl die Zementleimprobe mit gerichteten CF als auch Knochen) sehr biegezugfest und weist eine hohe Bruchzähigkeit auf.

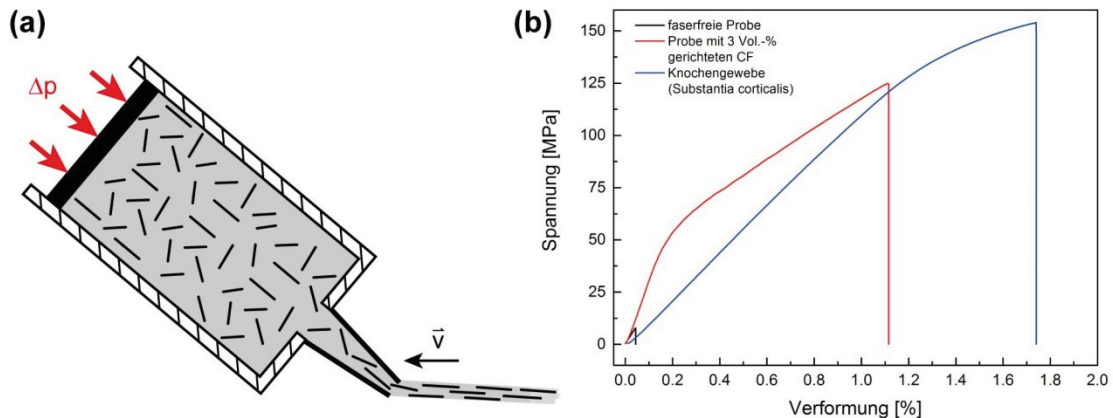


Abbildung 10-3: (a) Prinzip der Faserausrichtung und (b) Biegezugversuch einer faserfreien Zementleimprobe, einer Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF und einer Knochenprobe.

Da das händische Anfertigen von Proben mit gerichteten CF viel Zeit benötigt und damit nur schwerlich in ein baustellentaugliches Verfahren übertragen werden kann, wird der 3D-Druck in Kapitel 7 als mögliche Lösung dieses Problems vorgestellt. Dabei wird auf ein FDM-Verfahren zurückgegriffen, bei dem schichtweise Strukturen aus Portlandzementleim und zugemischten CF hergestellt und im Computer generierte Prüfkörper gedruckt werden können (siehe Abbildung 10-4). Wiederum kommt eine 2 mm breite Extruderdüse in Verbindung mit 3 mm langen CF zum Einsatz. Dabei kann zum einen gezeigt werden, dass auch beim 3D-Druck die CF zu 46 % in einer Vorzugsorientierung ausgerichtet werden können, und zum anderen, dass die Porosität des Materials, im Vergleich zu gegossenen Proben, durch den 3D-Druck nicht wesentlich steigt. Weiterhin kann auch beim 3D-Druck durch die Faserausrichtung eine deutliche Erhöhung der Biegezugfestigkeit auf bis zu 30 MPa der hergestellten Prüfkörper erreicht werden. Da der Druckpfad, also der Verfahrensweg des Extruders beim Druck, in der 3D-Druck Software festgelegt werden kann, kann die Biegezugfestigkeit von Prüfkörpern schon am Computer gesteuert werden. Werden Strukturen nur in einer Richtung belastet (z.B. Balkenstruktur), so können alle CF in Hauptspannungsrichtung orientiert werden, um mit einem möglichst geringen Fasergehalt maximale Festigkeit zu erreichen. Bei den Druckfestigkeitsprüfungen zeigt sich, dass weniger die Faserbewehrung sondern vielmehr die Prüfrichtung in der die schichtweise aufgebauten Prüfkörper getestet werden, hohen Einfluss auf die resultierende Druckfestigkeit hat. Neben gänzlich aus 3D-gedrucktem Zementleim bestehenden Prüfkörpern wurden ebenso Proben gedruckt, die nach dem Druck vordefinierte Hohlräume aufweisen, die anschließend mit faser-

freiem Mörtel verfüllt werden. Je nachdem mit wie viel Mörtel diese Prüfkörper nach dem Druck verfüllt werden, weisen sie unterschiedliche Biegezugfestigkeit auf (12 bis 18 MPa). Somit kann gezeigt werden wie der 3D-Druck bei einer späteren praktischen Anwendung ressourcen- und kosteneffizient umgesetzt werden könnte.

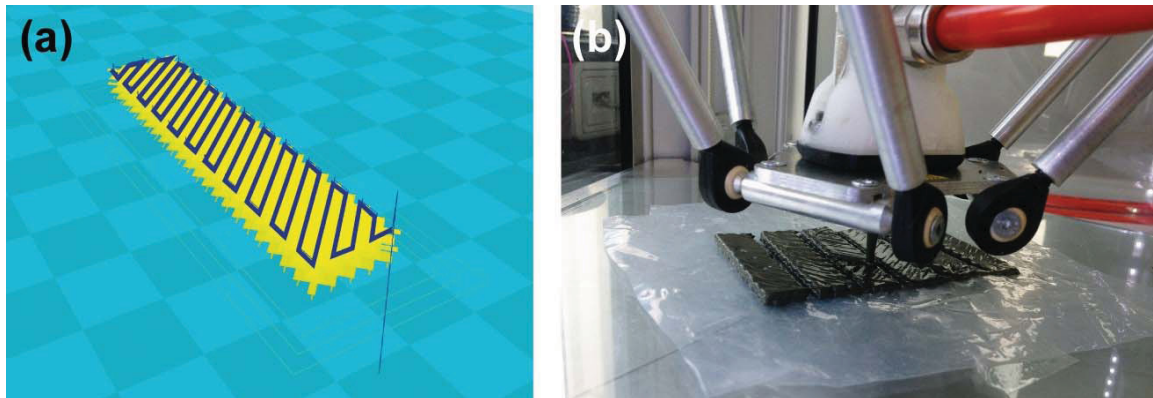


Abbildung 10-4: (a) Modell eines Prüfkörpers im 3D-Druckprogramm mit blau markiertem Pfad der Druckdüse und (b) 3D-Druck dieser Prüfkörper im 3D-Drucker.

In Kapitel 8 werden Mörtelproben mit 1 bis 2 Volumenprozent eindispersierten Kohlenstofffasern (3 mm Faserlänge und 7 μm Faserdicke) vorgestellt, die eine elektrische Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ aufweisen. Durch hohe Leitfähigkeit, im Vergleich zu Proben ohne CF, ist es möglich Prüfkörper mit einer 8 V Wechselspannung auf bis zu 60 °C zu beheizen. Zum einen kann dabei nachgewiesen werden, dass eine 4-wöchige Beheizung der Proben bei 60 °C die Biegezugfestigkeit nicht negativ beeinflusst, und zum anderen, dass Elektroden, die zur Kontaktierung in die Probe eingelassen werden, aus Silber oder Graphit bestehen sollten, um Korrosionseffekte gering zu halten. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wird ein dynamisches Heizkonzept entwickelt, das eine Anordnung an Graphitelektroden in einer Mörtelplatte mit 2 Vol.-% eindispersierten CF nutzt, um unterschiedliche Bereiche der Platte gezielt beheizen zu können. Im Wärmebild wird die Funktion dieses Konzepts nachgewiesen, wie Abbildung 10-5 zeigt. Beheizungstests der Platte ergeben, dass bei einer Wechselspannung von 12 V bis zu 100 °C Oberflächentemperatur erreicht werden kann. Damit kann ein derartiges Heizkonzept als praxistauglich für eine Niedervoltbodenheizung, z.B. für Zementestrichböden, bezeichnet werden.

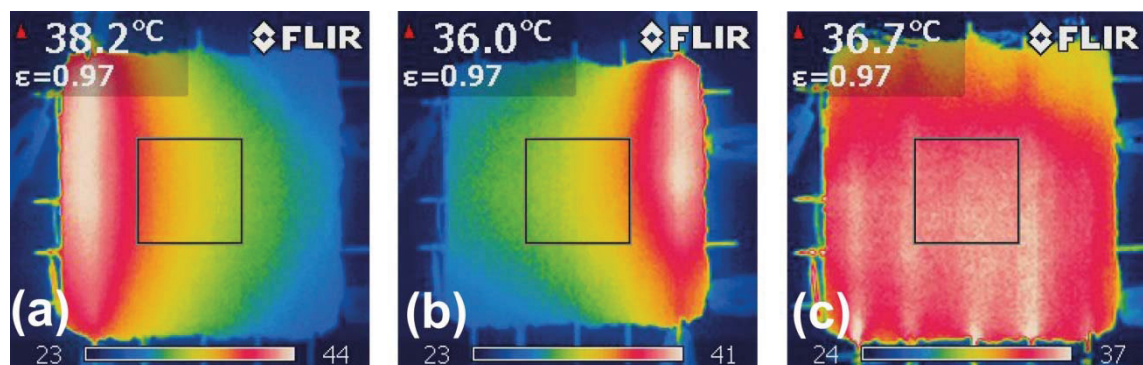


Abbildung 10-5: Konzept einer intelligenten Heizplatte auf CFRC-Basis, die (a) nur links, (b) nur rechts oder (c) auch komplett beheizt werden kann.

Kapitel 9 stellt eine Zusammenfassung aller durchgeführten Versuche zur Erhöhung der Biegezugfestigkeit von Mörtelproben dar, die nicht vorrangig in Zusammenhang mit der Thematik Kohlenstofffasern stehen. Dabei werden weitere Fasertypen, Graphenoxid, Cellulosezusätze und eine Wärmebehandlung im Hinblick auf festigkeitssteigernde Effekte untersucht. Bei Cellulosezusätzen wie auch Graphenoxid kann keine Erhöhung der Biegezugfestigkeit nachgewiesen werden. Für die unterschiedlichen Fasertypen kann für Glas-, Basalt-, Dyneema- und Aramid-Fasern eine leichte Erhöhung der Biegezugfestigkeit von 20 % bis 50 % festgestellt werden. Für Siliciumcarbid-Fasern kann hingegen eine deutliche Steigerung von über 100 % nachgewiesen werden. Ebenso kann mit einer Temperaturbehandlung der Mörtelproben bei 80 °C bzw. 230 °C die Biegezugfestigkeit deutlich auf bis zu 27 MPa für faserfreie und 34 MPa für Proben mit 1 Vol.-% CF gesteigert werden.

10.2 Ausblick

Obschon für die in dieser Arbeit erarbeiteten Konzepte zu einer Kohlenstoffkurzfaserverstärkung hohe Biegezug- und Druckfestigkeit belegt wurden, sind die vorgestellten Werkstoffe dennoch auch mit Nachteilen, im Vergleich der zu derzeit üblichen Baustellentechnologie, behaftet. Zunächst wäre hier der hohe Preis und die limitierte Verfügbarkeit der CF auf dem Weltmarkt, in Relation zum Bewehrungsstahl, zu nennen. Daher wäre zunächst eine Produktionserhöhung und Kostenreduzierung nötig, um das Material konkurrenzfähiger zu machen. Hier könnte auch ein Recycling der CF aus CFK-Teilen der Automobilbranche oder ausrangierten Windkraftanlagen in Betracht gezogen werden, durch das die Kosten solcher wiederverwerteter CF gesenkt werden könnte. Aber auch neue Herstellungsverfahren von Kohlenstofffasern, die derzeit noch mit einem hohem Material- und Energieaufwand verbunden sind, könnten Kosten und Ressourcen schonen. Derzeit wird z.B. in Richtung „Bio-Kohlenstofffasern“ geforscht, die aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Cellulose oder Lignin, hergestellt werden können [212, 220-223]. Ein weiterer Ansatz, der vor allem für die Zementindustrie äußerst interessant erscheint, wäre die Herstellung von CF direkt aus CO₂ wie sie schon für Kohlenstoff-Nanofasern dokumentiert wurde [224]. Führt man sich vor Augen, dass ein Massenäquivalent von 80 % der Klinkermenge an CO₂ bei der Zementproduktion emittiert wird, beträgt dies bei einem mittelgroßen Zementwerk einer Jahresproduktion von 1 Mio. Tonnen Klinker rund 800.000 Tonnen CO₂ jährlich. So könnte durch zwei verschiedene Ansätze auch die Ökobilanz des Werkstoffs faserverstärkter Beton, im Vergleich zu Stahlbeton, verbessert werden: Zum einen ist das Material deutlich biegezugfester und ohne Mindestbetondicke verarbeitbar, wodurch Zementklinker und damit CO₂ eingespart wird. Zum anderen könnte für die Herstellung der Faserbewehrung Abwärme und das CO₂ aus der Klinkerproduktion genutzt werden, wodurch Energie- und Ökobilanz weiter verbessert werden würden. Weiterhin bietet eine automatisierte Verarbeitungstechnologie, wie der in dieser Arbeit vorgestellte 3D-Druck, großes Potential bei der Einsparung von Lohnkosten und der Verkürzung von Bauzeiten. Beispielsweise müssten Geflechte aus Armierungsstahl nicht mehr händisch in die Scha-

lungen eingebracht werden. Ebenso könnten Bauteile oder ganze Gebäude gänzlich im 3D-Druck erstellt werden, wodurch die Kosten für Maschinen, Schalungen und Gerüste deutlich reduziert werden könnten. Neben reduzierten Lohnkosten, ist auch die hohe Korrosionsbeständigkeit des Materials ein wichtiger Faktor, der die Standzeiten solcher Konstruktionen um mehrere Jahrzehnte verlängern könnte und das Material damit auf lange Sicht wirtschaftlicher erscheinen lässt. Auch beim 3D-Druck selbst bestehen noch zahllose Optimierungsmöglichkeiten. So könnte für eine effizientere Gestaltung des Extruders ein 2-K Bindemittelsystem (eine Zementmasse mit und ohne CF) eingesetzt werden. Dies bietet die Möglichkeit vollautomatisiert Gradientenmaterialien zu schaffen, die (je nach Anforderung an die Festigkeit) zum größeren Teil aus teurem aber biegezugfestem CF-verstärktem Material oder günstigem faserfreiem Mörtel bestehen.

Als Grundvoraussetzung für eine praktische Anwendung des vorgestellten Verbundwerkstoffs und Verarbeitungsverfahrens wäre zunächst einmal die Modifizierung von Normen und Regelwerken, wie auch zahllose Zulassungstests von Behörden und Prüfeinrichtungen nötig. Dennoch bietet das Material zweifellos das Potential komplexe Konstruktionen zu schaffen, die ähnlich wie die diskutierten Knochen der Wirbeltiere eine hohe Festigkeit und Zähigkeit bei (für Baustoffe) geringer Dichte und hoher Materialeffizienz aufweisen. Somit könnte die Substitution des Baustahls durch eine Kurzfaserarmierung einen Wandel, hin zu neuen architektonischen Konzepten und Verarbeitungstechnologien in der Bauindustrie, einläuten, der zu einer Revolution des Bauwesens im 21. Jahrhundert führen könnte.

Anhang

Tabelle 0-1: Übersicht der mittels Gwyddion ermittelten Rauigkeiten der gasphasenfunktionalisierten CF aus den durchgeführten AFM-Untersuchungen

Faserprobe	R_q [nm]	R_z [nm]
CF-EP	$16,1 \pm 2,0$	$20,3 \pm 2,4$
CF-O-300	$16,2 \pm 1,3$	$21,7 \pm 1,2$
CF-O-400	$17,8 \pm 2,7$	$23,2 \pm 3,8$
CF-O-500	$5,7 \pm 0,9$	$10,1 \pm 2,5$
CF-N-450	$16,4 \pm 0,7$	$22,0 \pm 1,3$
CF-P-O-300-2	$6,8 \pm 2,1$	$11,6 \pm 3,0$
CF-P-CO-300-2	$15,0 \pm 1,3$	$20,4 \pm 0,4$
CF-P-NH-300-8	$15,0 \pm 0,5$	$19,0 \pm 1,1$

Tabelle 0-2: : Übersicht der mittels Gwyddion ermittelten Rauigkeiten der beschichteten CF aus den durchgeführten AFM-Untersuchungen

Faserprobe	R_q [nm]	R_z [nm]
CF-TEOS-60-1	$23,9 \pm 7,9$	$39,8 \pm 16,4$
CF-NaSi-RT-24	$19,3 \pm 1,7$	$31,7 \pm 2,1$
CF-CEST-RT-24	$41,4 \pm 2,1$	$93,8 \pm 5,0$
CF-PANI-1	$67,5 \pm 3,7$	$135,1 \pm 7,0$
CF-PANI-3	$45,3 \pm 4,5$	$99,7 \pm 6,7$
CF-S.PANI-1	$50,5 \pm 3,1$	$69,5 \pm 4,6$
CF-B.PANI	$27,2 \pm 4,4$	$47,5 \pm 7,9$

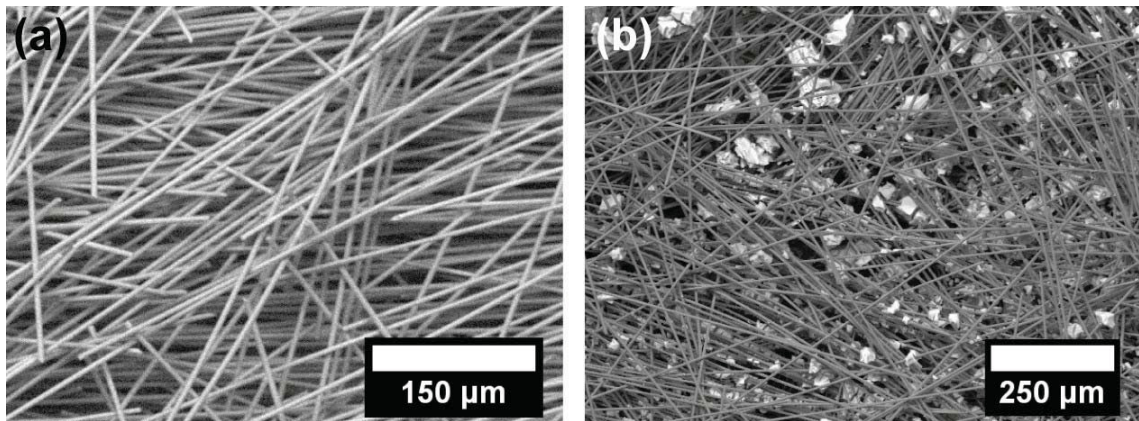


Abbildung 0-1: ESEM-Aufnahmen von CF mit Silicat-Beschichtung: (a) CF-TEOS-60-1 und (b) F-NaSi-RT-24 mit deutlich erkennbaren weißen Silicatpartikeln zwischen den dunklen CF.

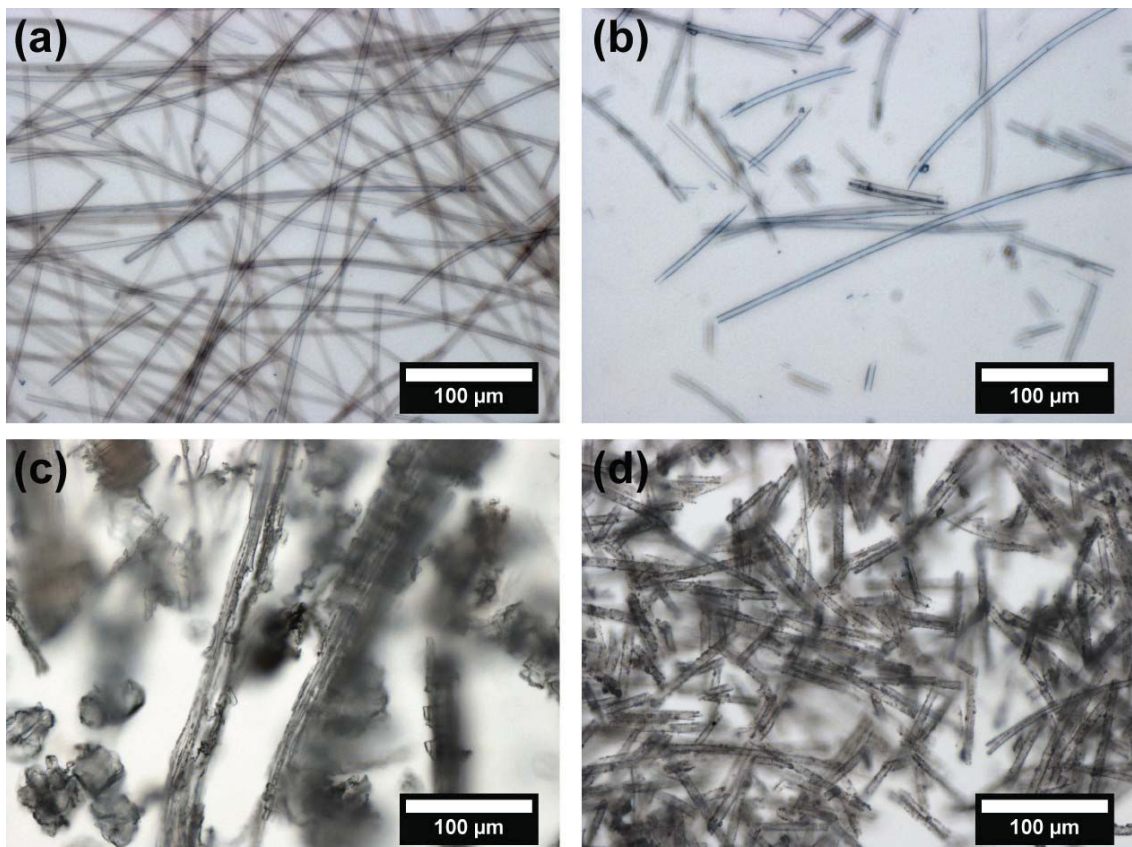


Abbildung 0-2: Mikroskopische Aufnahmen des silicatischen Rückstands der TGA-Analysen: (a) filigrane SiO_2 -Röhrchen der Probe CF-TEOS-60-1, (b) filigrane SiO_2 -Röhrchen der Probe CF-TEOS-RT-114, (c) SiO_2 -Rückstand der Probe CF-NaSi-RT-24 ohne erkennbare Röhren und (d) dickere SiO_2 -Röhrchen der Proben CF-CEST-RT-24.

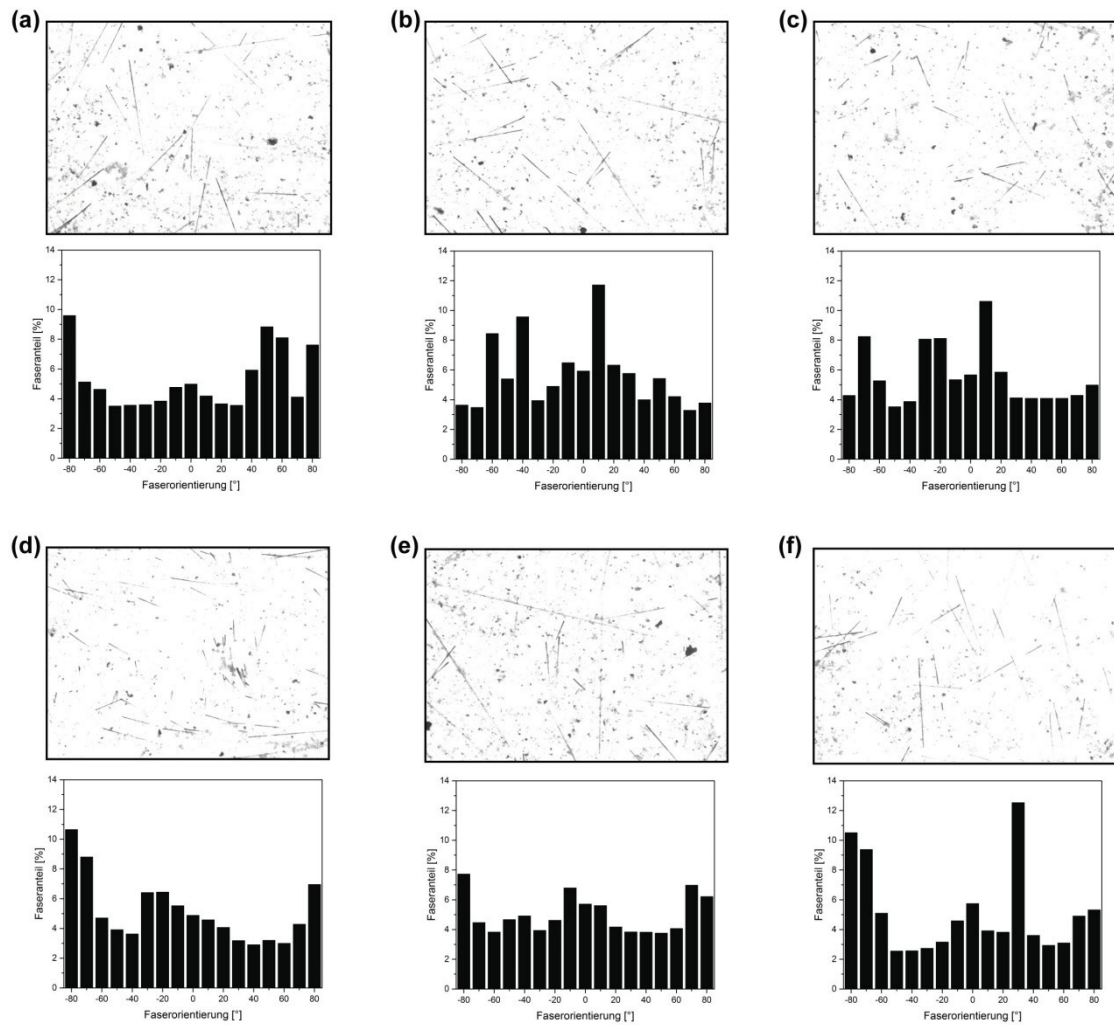


Abbildung 0-3: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

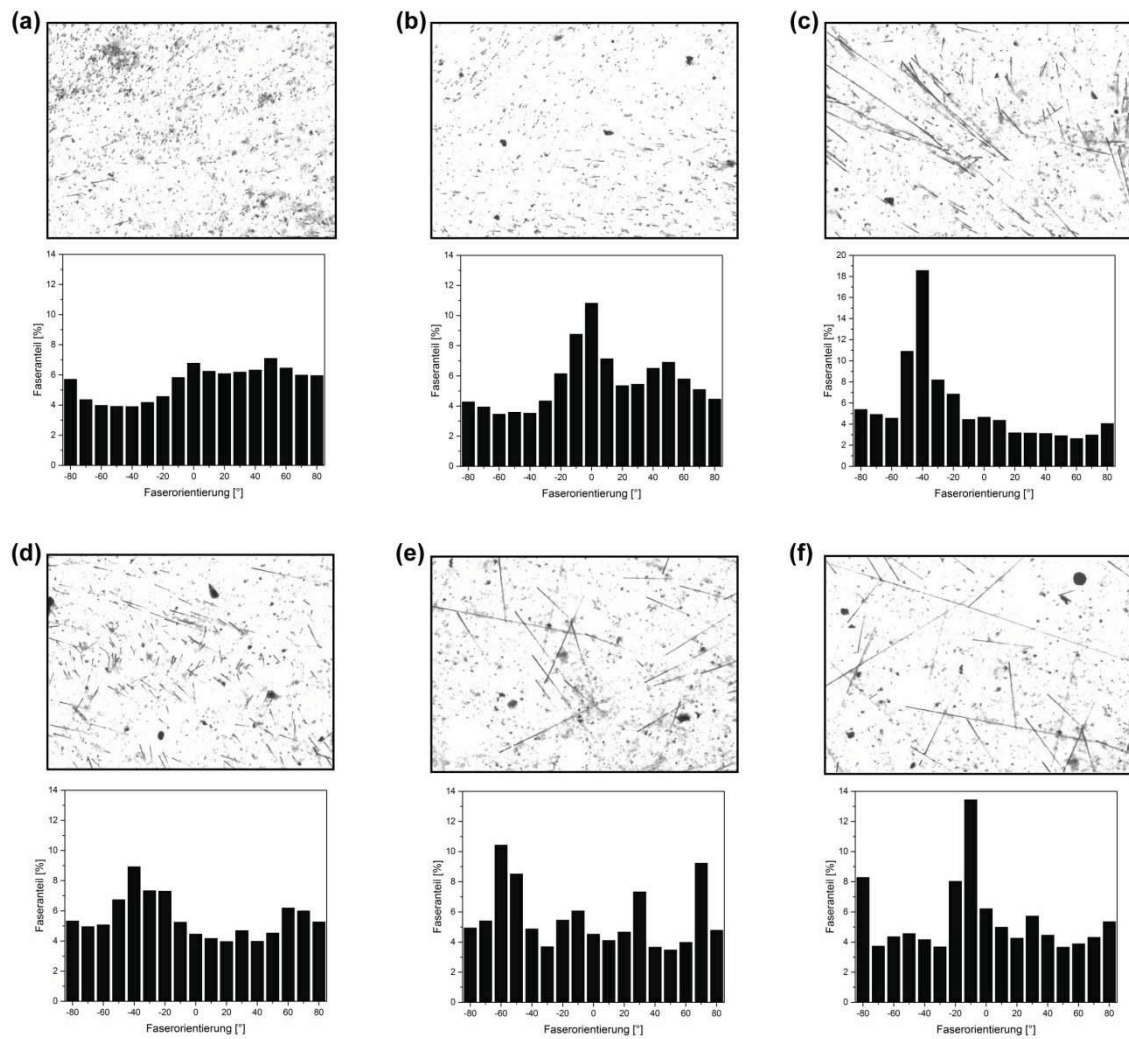


Abbildung 0-4: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

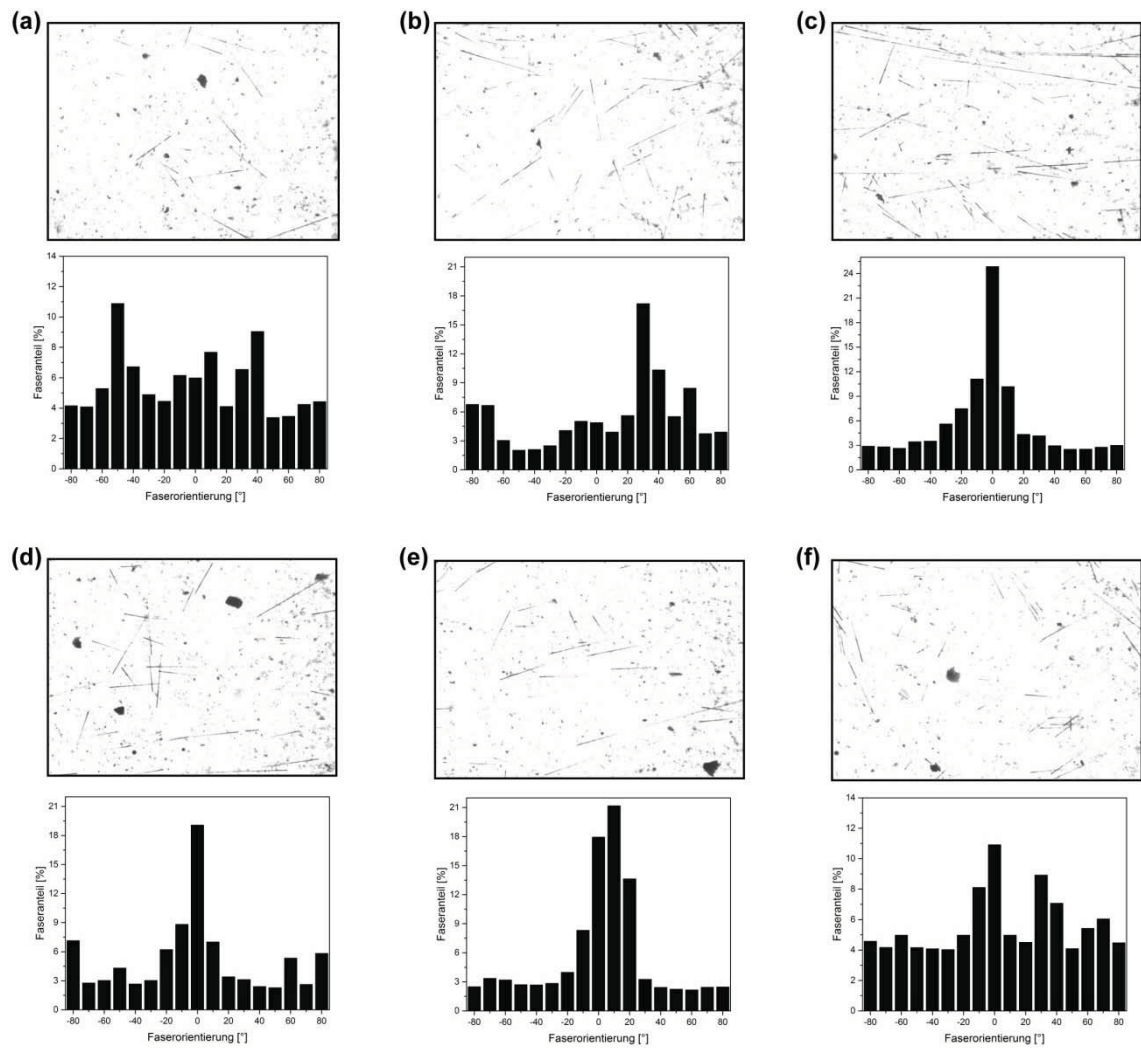


Abbildung 0-5: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

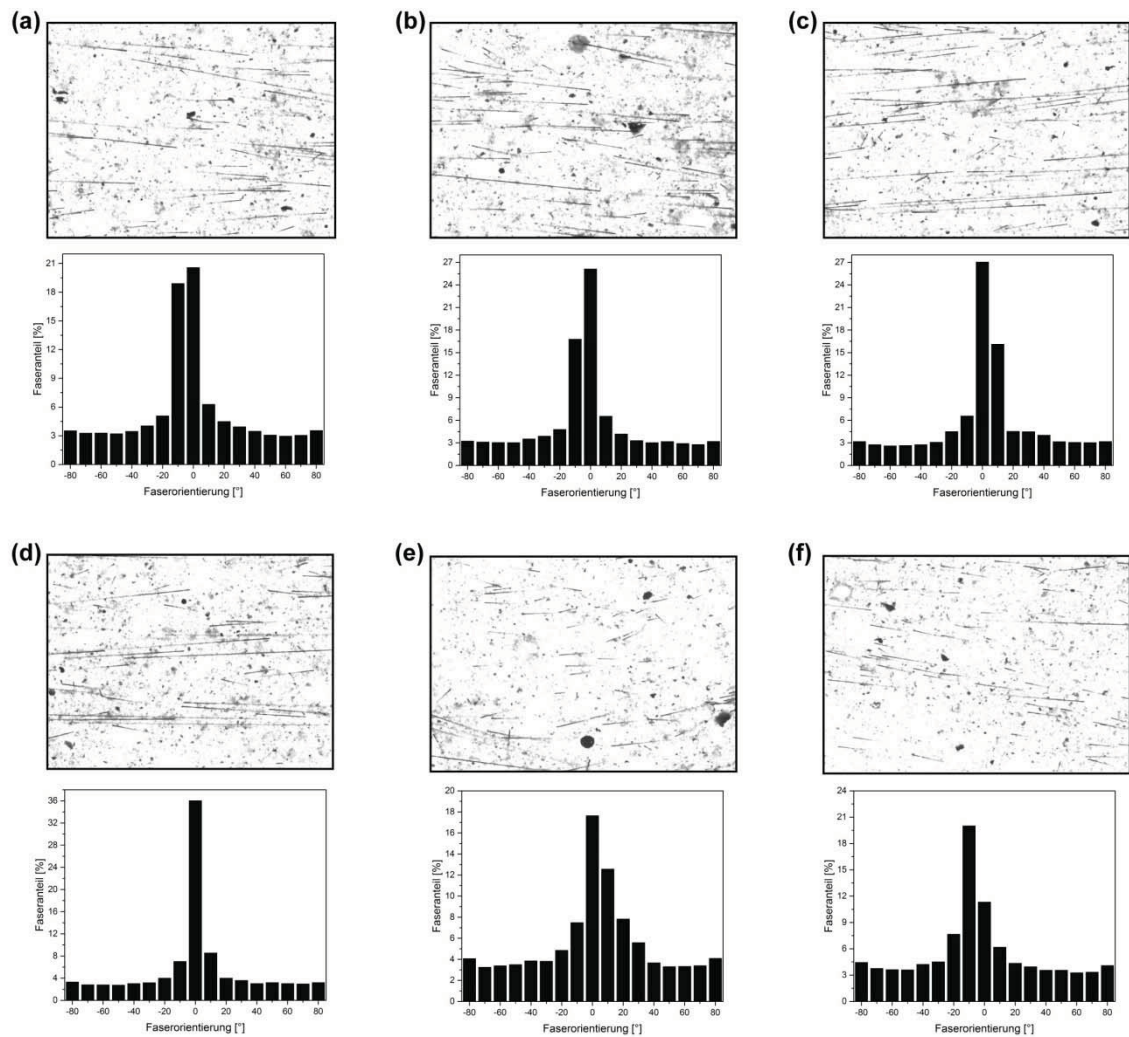


Abbildung 0-6: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

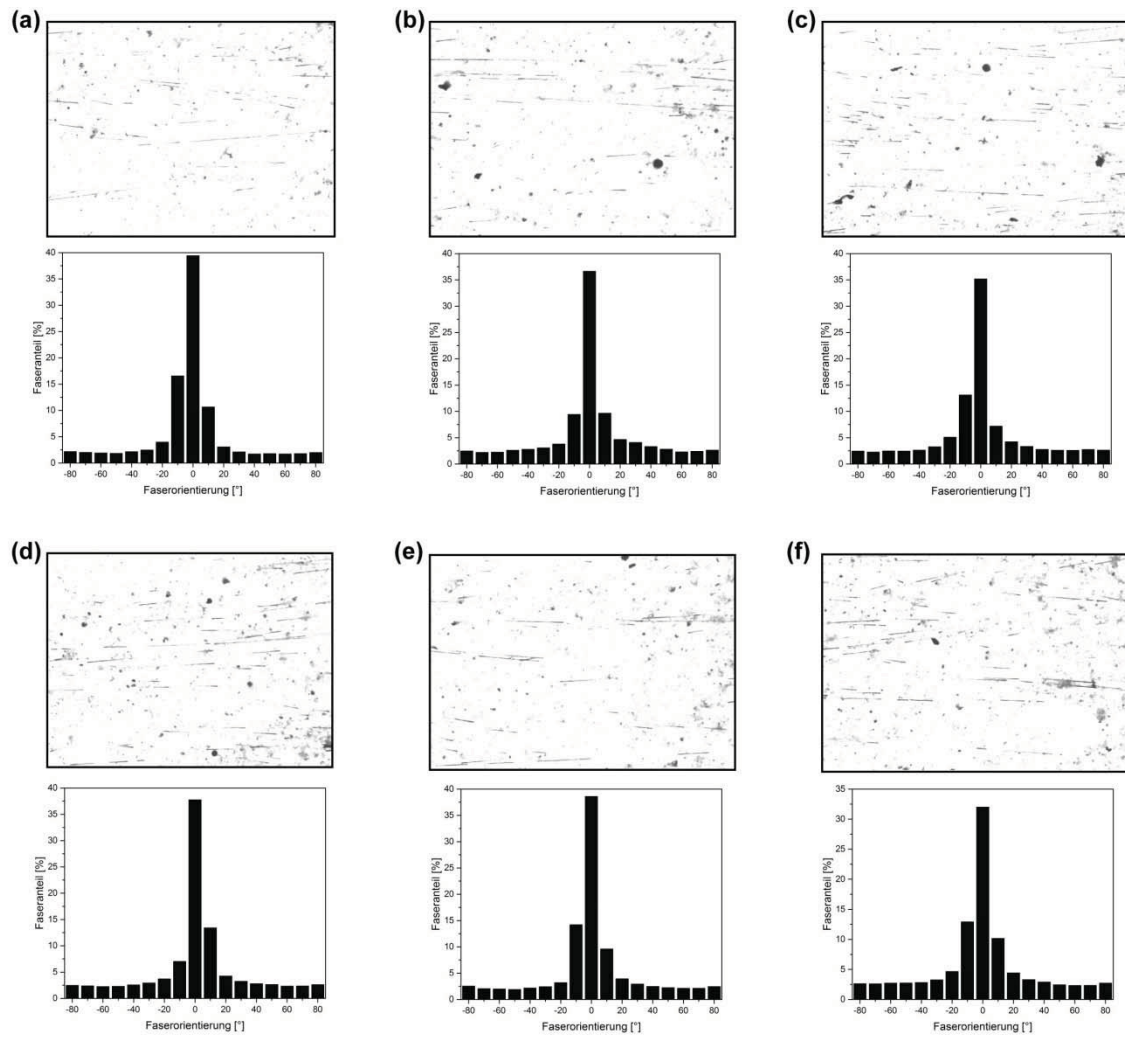


Abbildung 0-7: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsentechnik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

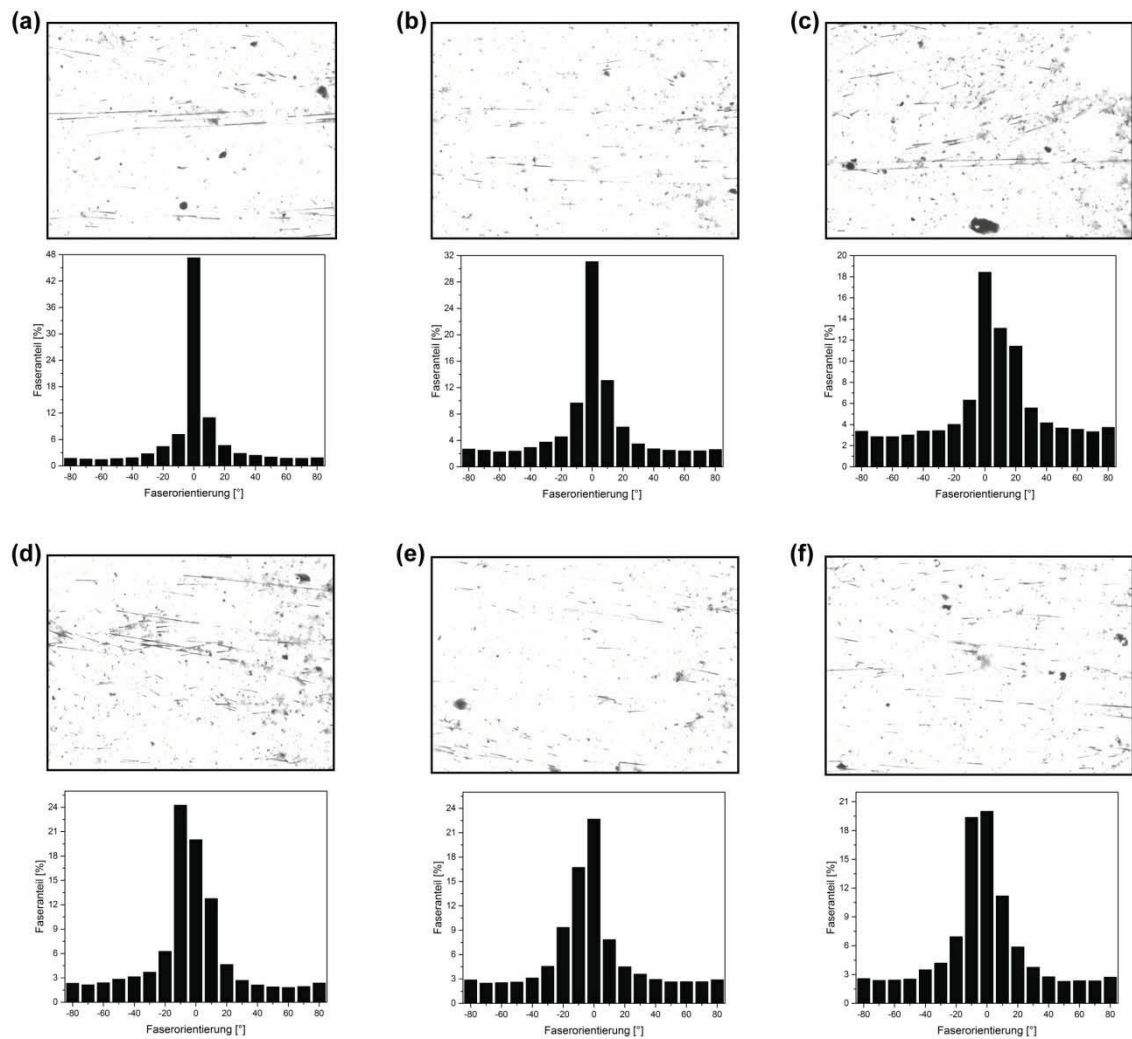


Abbildung 0-8: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

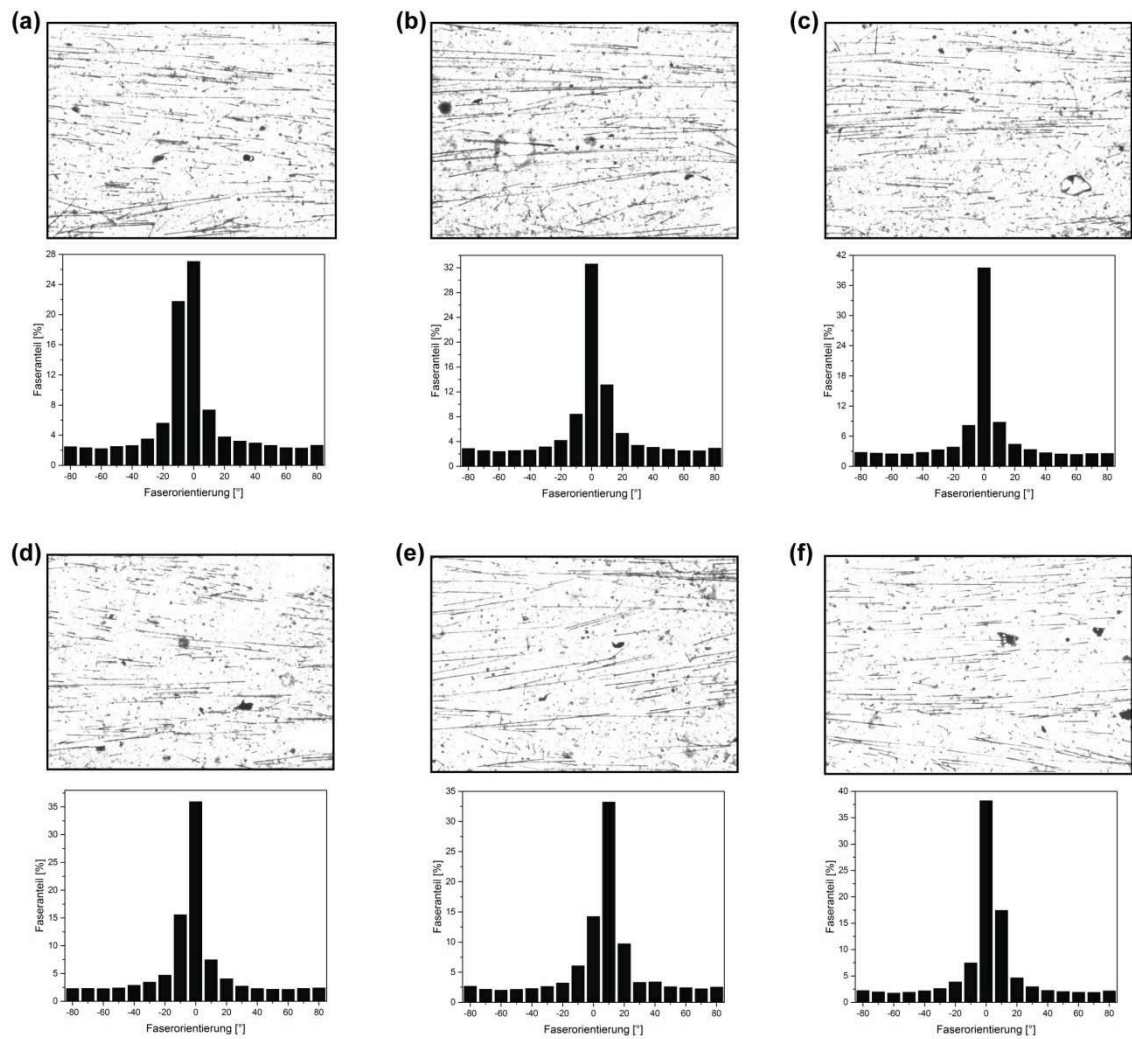


Abbildung 0-9: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

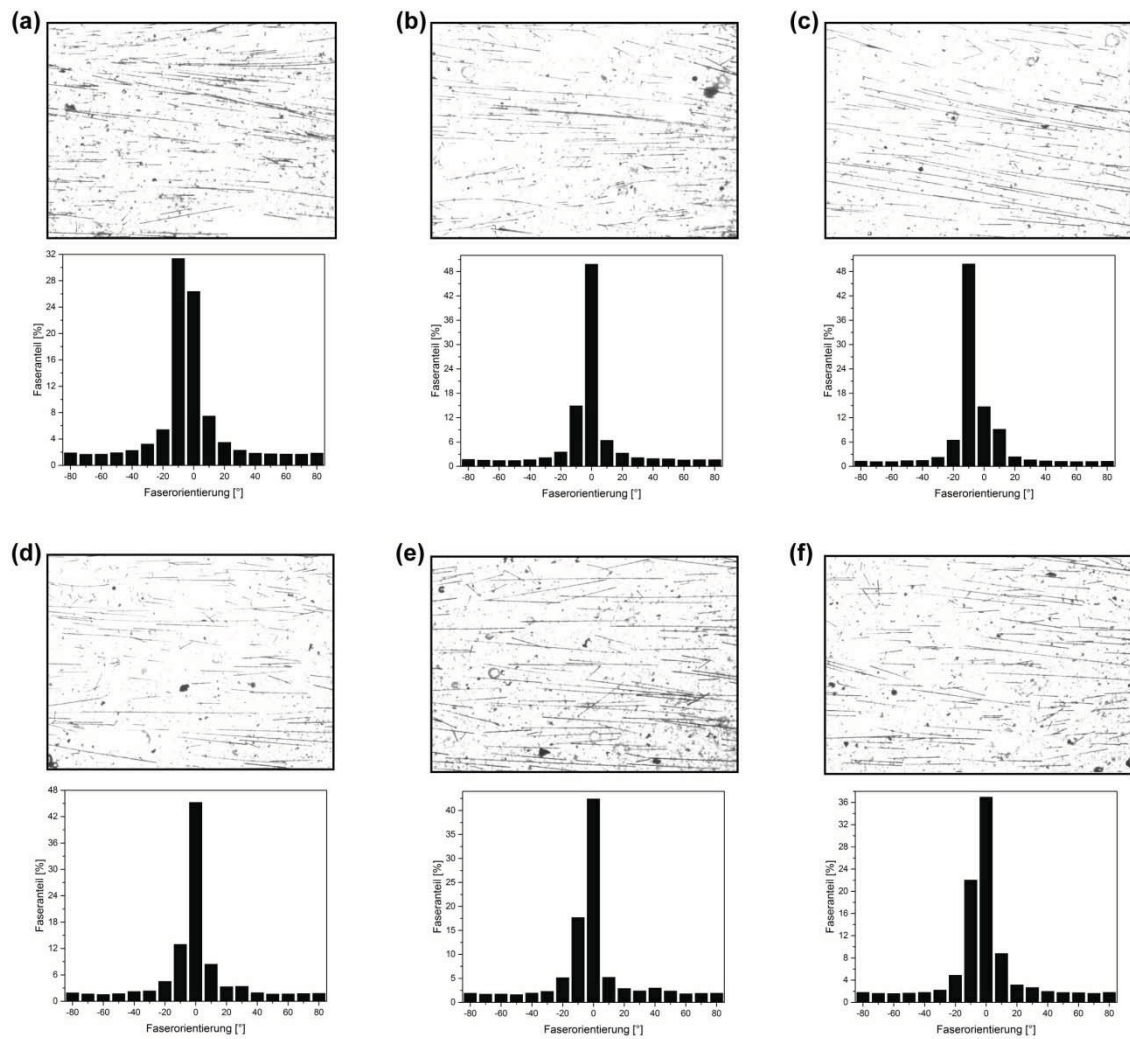


Abbildung 0-10: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

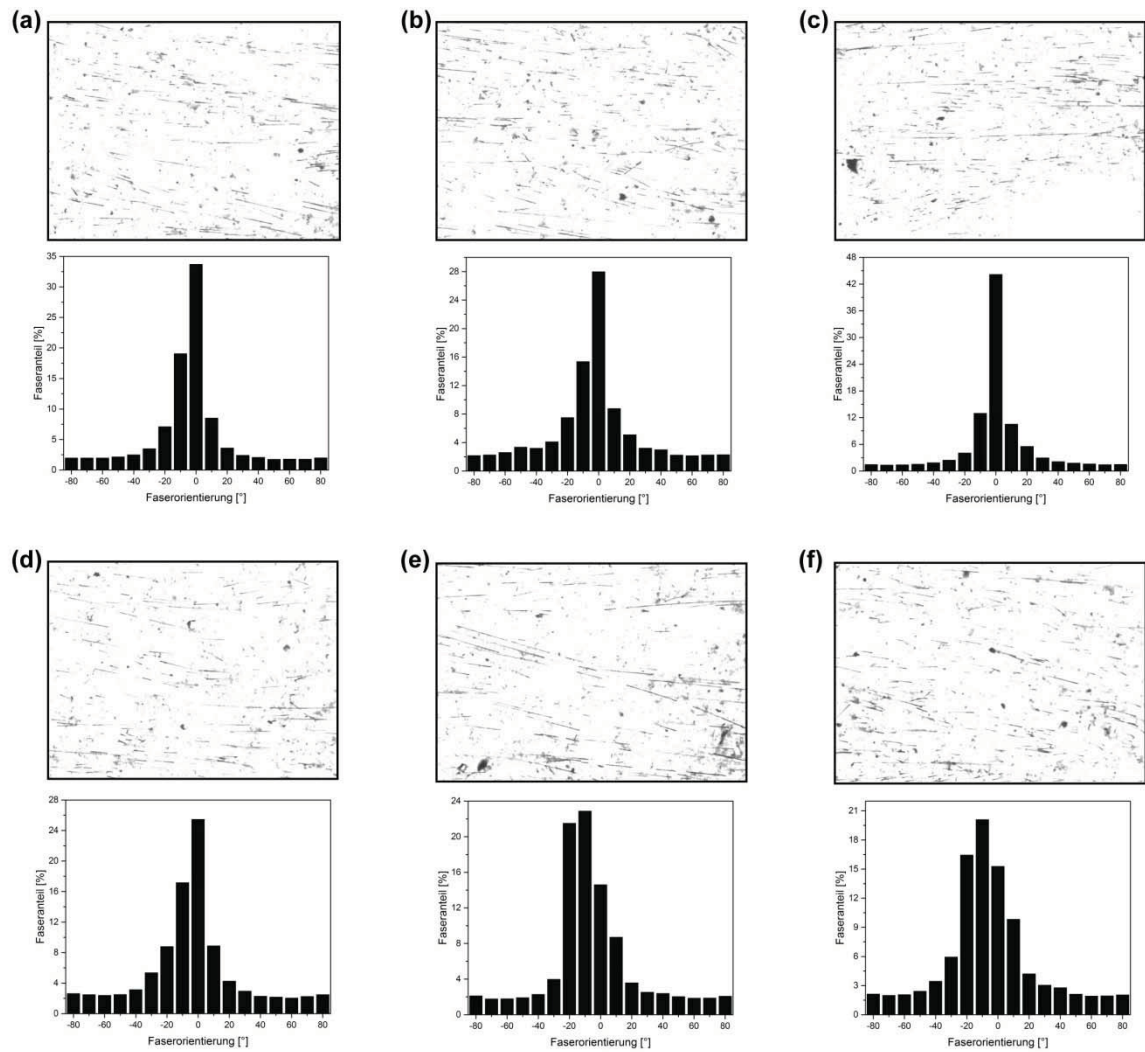


Abbildung 0-11: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

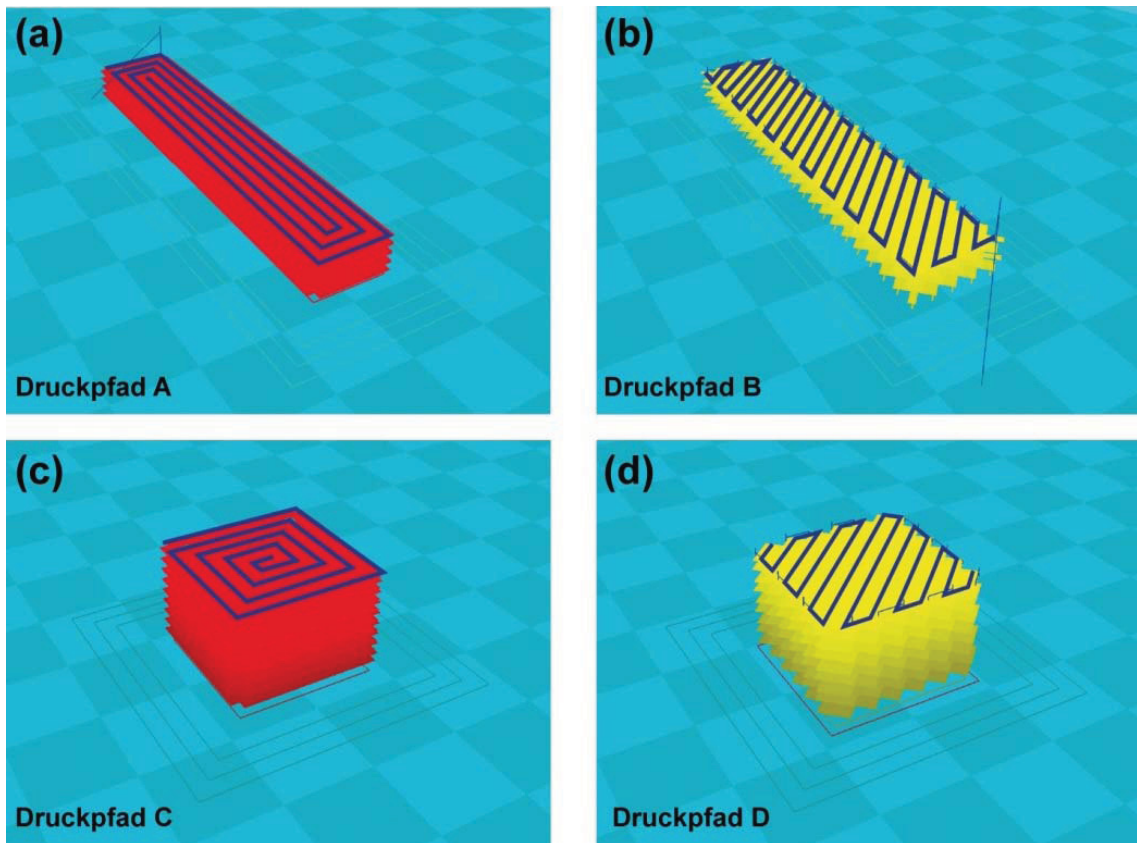


Abbildung 0-12: 3D-Ansicht im 3D-Druckprogramm für (a) Prüfkörper die mittels Druckpfad A, (b) Prüfkörper die mittels Druckpfad B, (c) Prüfkörper die mittels Druckpfad C und (d) Prüfkörper die mittels Druckpfad D gedruckt wurden.

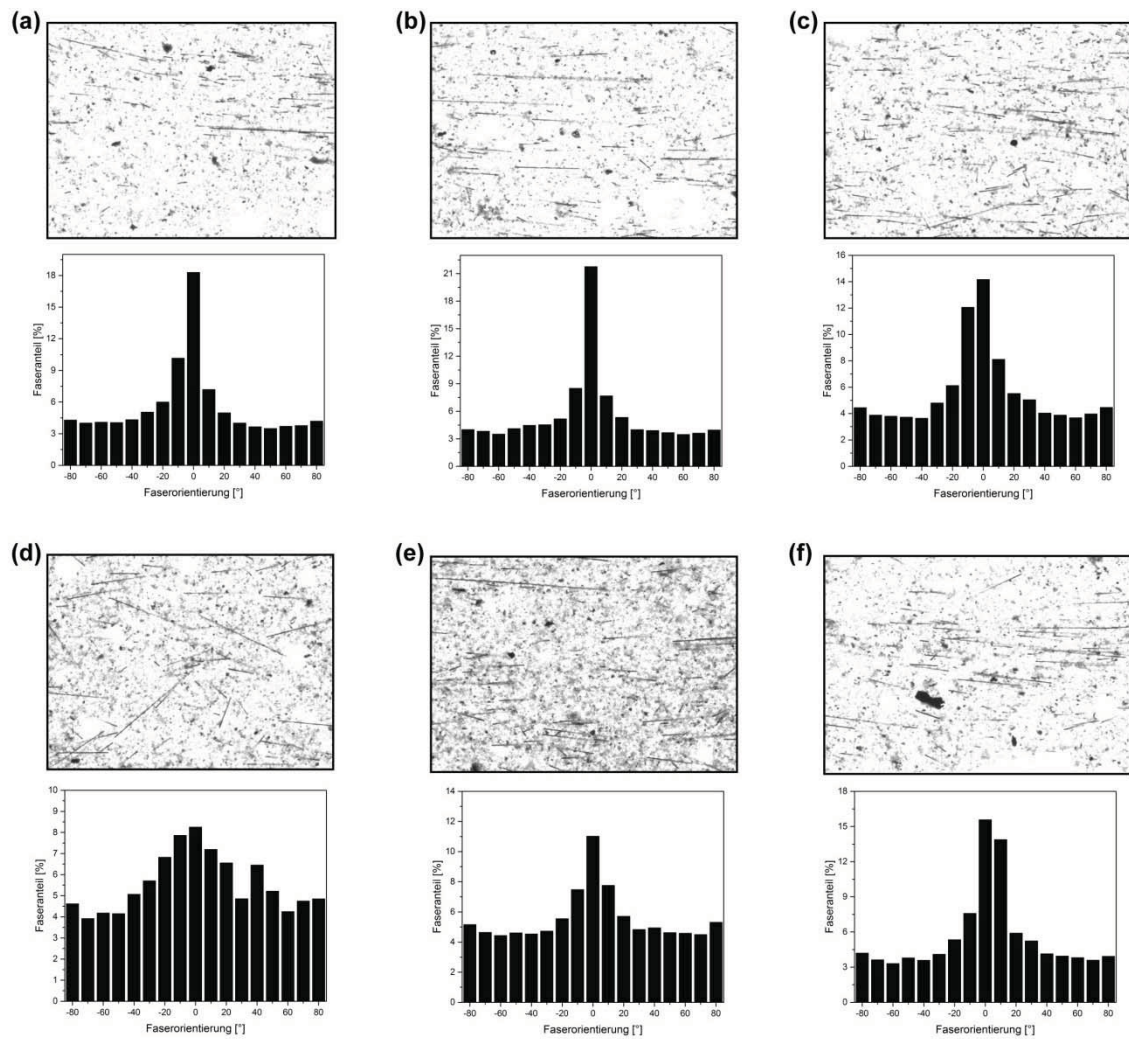


Abbildung 0-13: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer 3D-gedruckten CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (Druckpfad A). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

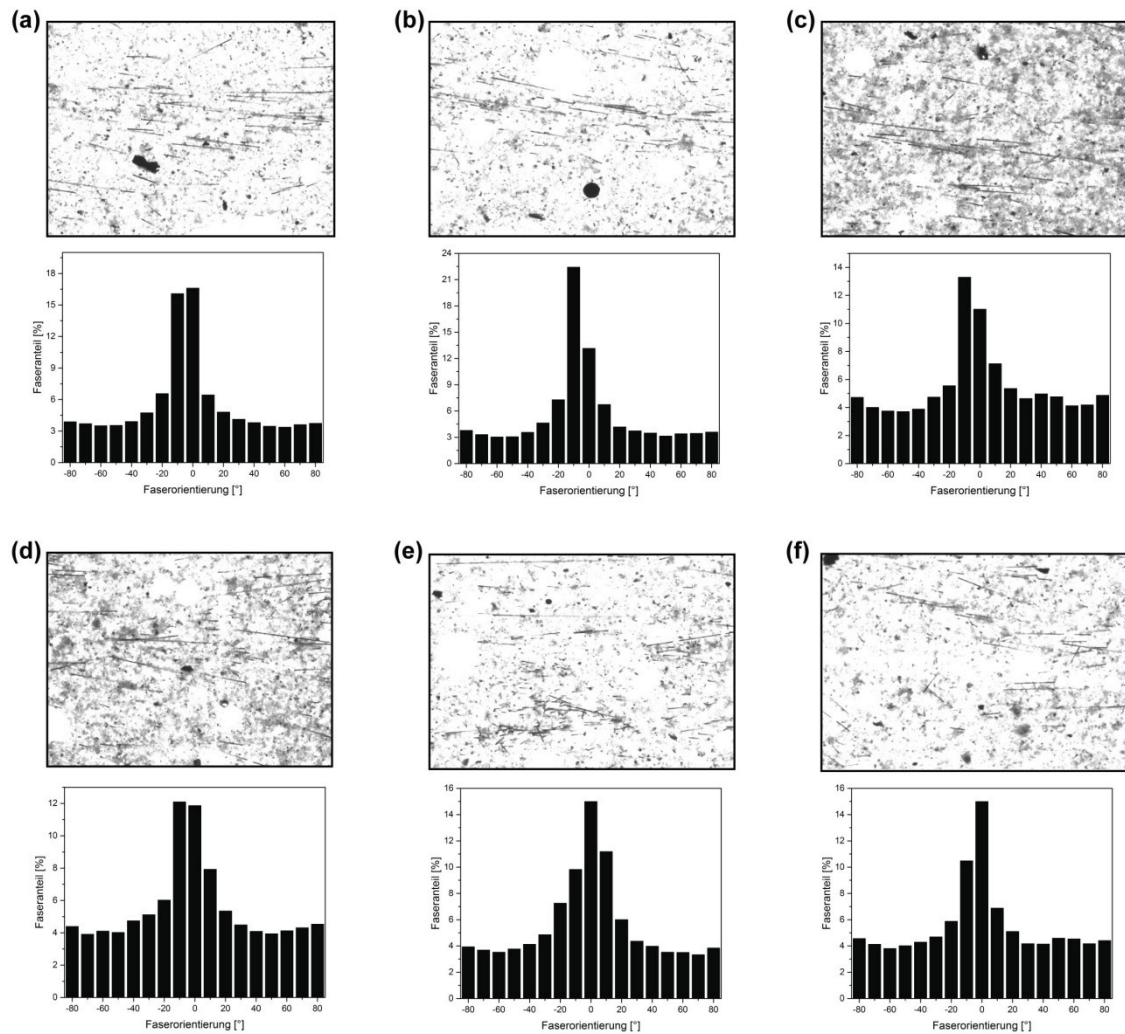


Abbildung 0-14: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (3,5 mm Probendicke) einer 3D-gedruckten CFRC-Probefuge mit 1 Vol.-% gerichtetem CF (Druckpfad A). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem *ImageJ Directionality* Plugin.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen bei der Hydratation von Portlandzement (nach Lit. [18]).	10
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Bildung von Hydratphasen bei verschiedenen w/z-Werten (nach Lit. [18]).	11
Abbildung 2-3: Mikrostruktur von PAN-basierten CF mit besser graphitisiertem Kohlenstoff an der Oberfläche und sich überschneidenden Kohlenstoffstrukturen im Innern (nach Lit. [30]).	17
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung von Portlandzementsystemen im Biegezugversuch ohne Faserzusatz, mit einer unterkritischen und einer überkritischen Faserbewehrung (nach Lit. [50, 53, 54]).	20
Abbildung 2-5: (a) Verankerungslänge ist geringer als benötigte Haftlänge und (b) Verankerungslänge ist größer als Haftlänge (nach Lit. [50]).	21
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der porösen Zone aus stängeligen CSH- und tafeligen CH-Kristallen zwischen der Faseroberfläche und der Zementmatrix (nach Lit. [50, 53]).	24
Abbildung 2-7: ESEM-Aufnahmen von (a) hydratisiertem Portlandzement, (b) Perlmutter und (c) Knochengewebe (Substantia corticalis).	28
Abbildung 2-8: Schematischer Vergleich des Kraft-Verformung-Verhaltens von Perlmutter, unbewehrtem und kurzfaserbewehrtem Mörtel/Beton im Biegezugversuch (nach Lit. [50, 54, 91, 97]).	30
Abbildung 3-1: Verwendete Teflonformen für die Herstellung von (a) Balkenprüflingen (60 × 13 × 6 mm) und (b) Würfelprüflingen (15 × 15 × 15 mm).	41
Abbildung 3-2: Anfertigung der Prüflinge für den 3-Punkt-Biegezugversuch: (a) Spritze gefüllt mit Zementmischung, (b) Einbringen der Zementmischung in parallelen Raupen in die Teflonformen (60 × 13 × 3 mm) und (c) Prüfkörper nach 28 d für die mechanische Prüfung. Anfertigung der Prüflinge für den einaxialen Druckversuch: (d) Zementmischung als Platte (60 × 50 × 15 mm) mit parallelen Raupen angefertigt, (e) Zersägen der Platte in Würfel (15 × 15 × 15 mm) und (f) Würfel mit aufgezeichneter Faserorientierung für die Prüfung der Druckfestigkeit.	42
Abbildung 3-3: (a) CAD Entwurf von 6 Prüfkörpern der Maße 60 × 13 × 6 mm. (b) Druckpfad in der 3D-Druck Präparationssoftware Cura als G-Code Skript und (c) 3D-Druck der Prüfkörper im gewünschten Druckpfad.	43
Abbildung 3-4: Skizze zur Präparation der Rinderknochen- und Buchenholzproben. (a) Zersägen des Knochens/Asts in ca. 60 mm lange Teile, wobei beim Knochen nur die beiden Mittelstücke weiter verwendet wurden. (b) Heraussägen der gewünschten Prüfkörpergeometrien aus den Teilstücken. (c) Orientierung der Würfel- (15 × 15 × 15 mm) und Balkenprüflinge (60 × 13 × 3 mm) beim einaxialen Druck- und 3-Punkt Biegezugversuch.	44
Abbildung 3-5: Beispiel einer Rauigkeitsmessung mit Gwyddion: (a) Entlang der weißen Profillinie wird die Rauigkeitsmessung im ACAFM-Scan durchgeführt. (b) Die schwarze Linie entspricht der Profillinie (Textur) wobei in rot die Welligkeit der Faser hinterlegt ist. Aus	

	Differenz von Textur und Welligkeit errechnet sich die Rauigkeit, die als blaue Linie dargestellt ist.	47
Abbildung 3-6:	(a) Skizze einer gebrochenen Probe: Der Bereich in dem Sekundärrisse auftreten ist rot hervorgehoben und wurde mit Harz eingefärbt. (b) Fotografie einer Probe beim Einfärben mit Harz; am rechten Rand der Probe sind Risse zu erkennen, in die das Harz eindringen kann, wodurch die Risse sichtbar werden.....	48
Abbildung 3-7:	(a) Normal belichtete Dünnschliffaufnahme mit grauer Zementmatrix und schwarzen CF und (b) überbelichtete Dünnschliffaufnahme, die nur mehr die schwarzen CF zeigt. (c) Auswertung der Faserorientierung mittels des ImageJ Plugins Directionality: Die unterschiedlichen Farben entsprechen der jeweiligen detektierten Faserorientierung.....	49
Abbildung 3-8:	(a) Skizze des Versuchsaufbaus des 3-Punkt-Biegezugversuchs und (b) Fotografie des Versuchsaufbaus mit einem 60 × 13 × 6 mm Biegezugprüfling und 50 mm Auflagerabstand.	50
Abbildung 3-9:	(a) Skizze des Versuchsaufbaus des einaxialen Druckversuchs und (b) Fotografie des Versuchsaufbaus mit einem 15 × 15 × 15 mm Würfelprüfling.	51
Abbildung 4-1:	Dünnschliffe zur Analyse der Faserdispersion: (a) 1,0 Vol.-% CF bei 3,0 mm Faserlänge, (b) 2,0 Vol.-% CF bei 3,0 mm Faserlänge und (c) 4,0 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge. (d) ESEM-Aufnahmen einer Bruchfläche von 4,0 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge.	55
Abbildung 4-2:	Abhängigkeit der 28 d-Biegezugfestigkeit vom Volumengehalt an CF (0 bis 4,0 Vol.-% CF); die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.....	56
Abbildung 4-3:	Abhängigkeit der 28 d-Druckfestigkeit vom Volumengehalt an CF (0 bis 4,0 Vol.-% CF); die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.....	57
Abbildung 4-4:	Spannungs-Verformungs-Diagramm von faserfreien und CF-verstärkten Mörtelproben mit 0,3, 1,0 und 3,0 Volumengehalt CF....	58
Abbildung 4-5:	Dünnschliffe zur Analyse der Faserdispersion: (a) 1 Vol.-% CF und 0,2 mm Faserlänge, (b) 1 Vol.-% CF und 1,0 mm Faserlänge, (c) 1 Vol.-% CF und 3,0 mm Faserlänge und (d) 1 Vol.-% CF und 10 mm Faserlänge.	60
Abbildung 4-6:	Abhängigkeit der 28 d-Biegezugfestigkeit von der Faserlänge (0,2 mm bis 10 mm) der CF; die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.	61
Abbildung 4-7:	Abhängigkeit der 28 d-Druckfestigkeit von der Faserlänge (0,2 mm bis 10 mm) der CF; die angegebenen Werte wurden nicht maßstabskorrigiert.....	62
Abbildung 4-8:	Spannungs-Verformungs-Diagramm von faserfreien und CF-verstärkten Mörtelproben mit 1 bis 10 mm langen CF.	63
Abbildung 4-9:	Spannungs-Verformungs-Diagramm von Mörtelproben mit CF unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften.	66
Abbildung 5-1:	TGA-Messung von CF-EP in synthetischer Luft (80 % N ₂ und 20 % O ₂) und Stickstoff von RT bis 550 °C. Ab etwa 200 °C beginnt die Zersetzung der Schlichte, die bei etwa 375 °C abgeschlossen ist. In syn. Luft erfolgt anschließend eine Oxidation der Faseroberfläche.	70

Abbildung 5-2:	ACAFM-Aufnahmen (Untergrund geglättet) der im Ofen behandelten CF. (a) Unbehandelte CF mit EP-Schlichte auf der Faseroberfläche, (b) thermisch behandelte CF bei 300 °C, (c) thermisch behandelte CF bei 400 °C und (d) thermisch behandelte CF bei 500 °C.....	72
Abbildung 5-3:	ACAFM-Aufnahmen (untergrundkorrigiert) der im Plasma behandelten CF. (a) Entschlichtete CF vor der Plasmabehandlung (CF-N-450) (b) im Sauerstoffplasma behandelte CF (CF-P-O-300-2), (c) im Kohlenstoffdioxidplasma behandelte CF (CF-P-CO-300-2) und (d) im Ammoniakplasma behandelte CF (CF-P-NH-300-8).....	77
Abbildung 5-4:	Schematische Darstellung der Gefügelockerung entlang der Grenzzone von Faser (grau) und Matrix (weiß) bei Zugbelastung σ (nach Lit. [158]).	80
Abbildung 5-5:	ACAFM-Scans von CF mit Silicat-Beschichtung: (a) CF-TEOS-60-1, (b) CF-NaSi-RT-48 und (c) CF-CEST-RT-2. (d) TEM-Aufnahme von SiO ₂ -Schalen nach TGA Analyse.....	83
Abbildung 5-6:	(a) Fasernest in einem Dünnschliff einer Mörtelprobe mit TEOS-behandelten CF und (b) ESEM-Aufnahme einer Faseragglomeration in einer Mörtelprobe mit Natriumsilicat behandelten CF.....	85
Abbildung 5-7:	SEM-Aufnahme von CF Oberflächen auf die eine Polyanilin-Beschichtung aufgebracht wurde: (a) Anilinkonzentration von 2,8 g/l, (b) Anilinkonzentration von 5,6 g/l (aus Lit. [126]).	87
Abbildung 5-8:	ACAFM-Aufnahmen von CF mit Beschichtung auf Polyanilinbasis: (a) CF-PANI-1, (b) CF-PANI-3, (c) CF-S.PANI-1 und (d) CF-B.PANI.	90
Abbildung 5-9:	(a) Dünnschliff einer Mörtelprobe mit CF mit PANI-Beschichtung mit deutlich erkennbaren Fasernestern und (b) ESEM-Aufnahme einer Bruchfläche einer Mörtelprobe mit S.PANI beschichteten CF, die ebenfalls gut sichtbare Faseragglomerationen zeigt.	91
Abbildung 6-1:	(a) Wird Druck in der Spritze (Δp) aufgebaut, kann durch Verfahren der Düse (v) eine Zementleimprobe mit orientierten CF hergestellt werden. (b) ESEM-Aufnahme der Bruchfläche (3-Punkt-Biegezugversuch) einer Probe mit orientierten CF (3 Vol.-% CF). Dünnschliffaufnahmen (c) einer Probe mit homogen dispergierten CF, (d) einer Probe mit orientierten CF (1 Vol.-% CF) und (e) einer Probe mit orientierten CF (3 Vol.-% CF).	98
Abbildung 6-2:	Statistische Analyse der Faserorientierung (mittels Dünnschliffaufnahmen und dem ImageJ Directionality Plugin) von Proben mit homogen dispergierten CF und 1 bzw. 3 Vol.-% ausgerichteten CF.....	99
Abbildung 6-3:	(a) Spannungs-Verformungs-Diagramm im 3-Punkt Biegeversuch von CFRC mit homogen dispergierten (braun) und gerichteten CF (rot) sowie einer faserfreien Referenz (schwarz), (b) Versuchsaufbau des 3-Punktbiegezugversuchs für die Proben mit in Zugspannungsrichtung orientierten CF.	102
Abbildung 6-4:	(a) Spannungs-Verformungs-Diagramm im einaxialen Druckversuch von CFRC mit homogen dispergierten (braun) und gerichteten CF (rot) sowie einer faserfreien Referenz (schwarz), (b) Versuchsaufbau des Druckversuchs für die Proben mit in Zugspannungsrichtung orientierten CF.....	104

Abbildung 6-5: Dünnschliffaufnahmen mit rot eingefärbten Sekundärrissen einer Probe (a) ohne CF, (b) mit 1 Vol.-% dispergierten CF und (c) 1 Vol.-% gerichteten CF. Mit ImageJ bearbeitete Dünnschliffaufnahmen einer Probe (d) ohne CF, (e) mit 1 Vol.-% dispergierten CF und (f) 1 Vol.-% gerichteten CF.	105
Abbildung 6-6: Spannungs-Verformungs-Diagramm im 3-Punkt Biegeversuch von Zementleim ohne CF (schwarz) CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).	108
Abbildung 6-7: Spannungs-Verformungs-Diagramm im einaxialen Druckversuch von CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).	110
Abbildung 6-8: Zyklische Belastungstests (10 Zyklen) im 3-Punkt Biegezugversuch für CFRC mit 3 Vol.-% gerichteten CF (rot), Rinderknochen (blau) und Buchenholz (grün).	111
Abbildung 7-1: (a) Foto des 3D-Drucks von Balken-Prüfkörpern mit dem Delta WASP 3D-Drucker. (b) Skizze der Faserausrichtung während des Druckprozesses.	115
Abbildung 7-2: Druckpfade der im 3D-Druck hergestellten Proben: (a) Druckpfad A, (b) Druckpfad B, (c) Druckpfad C und (d) Druckpfad D. (e) Druckpfad A und B wurden stets senkrecht zu den Schichten auf Biegezug belastet, wohingegen Druckpfad C und D (f) senkrecht und (g) parallel zu den Schichten getestet wurden.	116
Abbildung 7-3: 3D-Ansicht des „Gcode-Skripts“ für Druckpfad A in Cura mit paralleler Raupenorientierung entlang des Prüfkörpers und damit ebenfalls in dieser Richtung orientierten CF (als schwarze Linien skizziert), (b) Fotografie eines gedruckten Prüfkörpers des Druckpfads A aus dem ein Dünnschliff präpariert wurde, (c) Überbelichtete Dünnschliffaufnahme mit parallel zueinander ausgerichteten CF (horizontale schwarze Linien im Bild).	116
Abbildung 7-4: Statistische Analyse der Faserorientierung (mittels Dünnschliffaufnahmen und ImageJ Directionality Plugin) von Druckpfad A mit CFRC bei 1 Vol.-% CF.	117
Abbildung 7-5: Aufnahmen von polierten Anschnitten der untersuchten Proben: (a) In Formen gegossene Probe, (b) Druckpfad A, (c) Druckpfad B, (d) Druckpfad C und (e) Druckpfad D.	119
Abbildung 7-6: Fotografien der 3D-gedruckten Proben: (a) Druckpfad A und (b) Druckpfad B. (c) Spannungs-Verformungs-Diagramm der Proben von Druckpfad A und B jeweils faserfrei und mit 1 Vol.-% CF bewehrt.	121
Abbildung 7-7: Fotografien der 3D-gedruckten Proben: (a) Druckpfad C und (b) Druckpfad D, (c) Spannungs-Verformungs-Diagramm der faserfreien Proben von Druckpfad C und D, jeweils in Testrichtung I und II getestet, (d) Spannungs-Verformungs-Diagramm der Proben mit 1 Vol.-% CF von Druckpfad C und D, jeweils in Testrichtung I und II getestet.	123
Abbildung 7-8: Illustration von Druckpfad E mit verschiedenen Füllichten an CFRC. (a) 2 äußere, parallel gedruckte Raupen; der innere Hohlraum ist nach dem Druck zu 25 % mit CFRC gefüllt (= 25 % Fülllichte) und (b) 2 äußere, parallel gedruckte Raupen; der innere Hohlraum ist nach dem Druck zu 50 % mit CFRC gefüllt (= 50 % Fülllichte).	124
Abbildung 7-9: (a-c) Visualisierung des „Gcode-Skripts“ in Cura mit Druckpfad E – 0 % Fülllichte (keine CFRC-Füllung), Druckpfad E - 50 %	

Füllichte und Druckpfad E - 100 % Füllichte des inneren Hohlraums mit CFRC. (d) Verfüllte (links) und unverfüllte (rechts) Prüflinge von Druckpfad E – 0 % Füllichte. (e) Druckpfad E – 50 % Füllichte nach dem Druck und (f) aufgesägter Druckpfad E – 50 % Füllichte nach der Verfüllung mit rot gefärbtem Mörtel, um die CFRC-Füllung nach dem Druck (grau) von der Füllung mit Mörtel (rot) unterscheiden zu können.....	125
Abbildung 7-10: Spannungs-Verformungs-Kurven der hierarchischen Prüfkörper (Druckpfad E) in Abhängigkeit des Verhältnisses von Mörtel zu CFRC.	128
Abbildung 8-1: ESEM-Aufnahmen von Proben mit 2 Vol.-% Fasergehalt. (a) 18 µm Durchmesser CF, (b) 7 µm Durchmesser CF.	132
Abbildung 8-2: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Volumengehalt an CF in halb-logarithmischer Skalierung. Von 0,1 bis 1,0 Vol.-% ist ein starker Anstieg der Leitfähigkeit erkennbar, der ab 1,0 Vol.-% deutlich abflacht.	134
Abbildung 8-3: Fotografie der Proben mit eingebetteten Elektroden: Links Silber-(Ag) und Bleielektroden (Pb), rechts Kupfer- (Cu) und V2A-Stahlelektroden (Fe) und unten Graphitelektroden (C).	136
Abbildung 8-4: Versuchsplatte (100 × 100 × 8 mm) eines dynamischen Heizkonzepts: (a, b) Skizze der in die Platte eingelassenen Graphitelektroden auf der Oberseite (grün) und der Unterseite (rot). Infrarotbilder (FLIR i50 Wärmebildkamera) der Beheizung bei der Kontaktierung von (c) Elektrode 1a bis 5a und 1b, (d) Elektroden 1a bis 5a und 5b, (e) Elektroden 3a und 1b bis 5b und (f) aller Elektroden. (g) Fotografie der Versuchsplatte mit Kontaktierung aller Elektroden durch Krokodilklemmen.....	138
Abbildung 9-1: TGA-Messung von Glas-, Basalt- und SiC-Fasern in synthetischer Luft von RT bis 550 °C. Ab etwa 250 °C beginnt die Zersetzung der Schlichte, die je nach Fasertyp bei 450 bis 500 °C abgeschlossen ist.....	141
Abbildung 9-2: (a) 2 Schnappdeckelgläser mit GO: Links bei pH 7 homogen dispergiert und rechts ausgeflockt bei pH 13. (b) Dünnschliff einer Mörtelprobe mit 0,75 Vol.-% GO: Gut zu erkennen sind die dunklen GO-Agglomerationen (die größten Ausflockungen sind rot umkreist).	145
Abbildung 9-3: (a) Exsikkator mit Mörtelproben bei 80 °C im Trockenschrank. (b) Autoklaven bei 230 °C mit Mörtelproben im Trockenschrank.	148
Abbildung 10-1: 3-Punkt Biegezugversuch einer Mörtelprobe ohne Fasern und mit 1 Vol.-% CF bei überkritischer Faserbewehrung.....	152
Abbildung 10-2: (a) AFM-Aufnahme einer rauen Faseroberfläche mit Polyanilin-Beschichtung. (b) Silicat-Hüllen nach TGA-Messung von CF mit Silicat-Beschichtung.	153
Abbildung 10-3: (a) Prinzip der Faserausrichtung und (b) Biegezugversuch einer faserfreien Zementleimprobe, einer Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF und einer Knochenprobe.	154
Abbildung 10-4: (a) Modell eines Prüfkörpers im 3D-Druckprogramm mit blau markiertem Pfad der Druckdüse und (b) 3D-Druck dieser Prüfkörper im 3D-Drucker.	155
Abbildung 10-5: Konzept einer intelligenten Heizplatte auf CFRC-Basis, die (a) nur links, (b) nur rechts oder (c) auch komplett beheizt werden kann...	155

Abbildung 0-1: ESEM-Aufnahmen von CF mit Silicat-Beschichtung: (a) CF-TEOS-60-1 und (b) F-NaSi-RT-24 mit deutlich erkennbaren weißen Silicatpartikeln zwischen den dunklen CF.	159
Abbildung 0-2: Mikroskopische Aufnahmen des silicatischen Rückstands der TGA-Analysen: (a) filigrane SiO ₂ -Röhrchen der Probe CF-TEOS-60-1, (b) filigrane SiO ₂ -Röhrchen der Probe CF-TEOS-RT-114, (c) SiO ₂ -Rückstand der Probe CF-NaSi-RT-24 ohne erkennbare Röhren und (d) dickere SiO ₂ -Röhrchen der Proben CF-CEST-RT-24.	159
Abbildung 0-3: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	160
Abbildung 0-4: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	161
Abbildung 0-5: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% dispergierten CF. (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	162
Abbildung 0-6: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	163
Abbildung 0-7: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	164
Abbildung 0-8: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	165
Abbildung 0-9: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (0,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	166
Abbildung 0-10: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	167
Abbildung 0-11: Dritte Serie von Dünnschliffaufnahmen (2,5 mm Probendicke) einer CFRC-Probe mit 3 Vol.-% gerichteten CF (mittels Düsenteknik). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.	168

Abbildung 0-12: 3D-Ansicht im 3D-Druckprogramm für (a) Prüfkörper die mittels Druckpfad A, (b) Prüfkörper die mittels Druckpfad B, (c) Prüfkörper die mittels Druckpfad C und (d) Prüfkörper die mittels Druckpfad D gedruckt wurden.....	169
Abbildung 0-13: Erste Serie von Dünnschliffaufnahmen (1,5 mm Probendicke) einer 3D-gedruckten CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (Druckpfad A). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.....	170
Abbildung 0-14: Zweite Serie von Dünnschliffaufnahmen (3,5 mm Probendicke) einer 3D-gedruckten CFRC-Probe mit 1 Vol.-% gerichteten CF (Druckpfad A). (a) bis (f) zeigen 6 mikroskopische Aufnahmen und die jeweils zugehörige Auswertung der Faserorientierung mit dem <i>ImageJ Directionality</i> Plugin.....	171

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Vergleich der Festigkeit von Baustoffen und Hochleistungsfasern	4
Tabelle 2-1: Übersicht über die wichtigsten Klinkerphasen in Portlandzementen [18]	8
Tabelle 2-2: Kostenabschätzung der Bewehrung von 1 m ³ Beton mit Baustahl und synthetischen Hochleistungsfasern (Glas- und Kohlenstofffasern)	13
Tabelle 2-3: Vergleich der Festigkeiten von Portlandzementsystemen mit hochfesten Biomaterialien	32
Tabelle 3-1: Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffschnittfasern	33
Tabelle 3-2: Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffendlosfasern (auf Rovings)	33
Tabelle 3-3: Verwendete Chemikalien zur Synthese von Beschichtung auf CF	34
Tabelle 3-4: Zusammensetzung der verwendeten Faserzementmischungen	35
Tabelle 3-5: Eingesetzte Stoffmengen an CF und TEOS, sowie Reaktionsbedingungen für die TEOS-Beschichtung der CF	37
Tabelle 3-6: Eingesetzte Stoffmengen an CF und NaSi, sowie Reaktionsbedingungen für die NaSi-Beschichtung der CF	38
Tabelle 3-7: Eingesetzte Stoffmengen an CF und CEST, sowie Reaktionsbedingungen für die CEST-Beschichtung der CF	38
Tabelle 3-8: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin und APS sowie Reaktionsbedingungen für die PANI-Beschichtung von CF	39
Tabelle 3-9: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin, APS und MA sowie Reaktionsbedingungen für die SPANI-Beschichtung von CF	40
Tabelle 3-10: Eingesetzte Stoffmengen an CF, Anilin, APS und ABA sowie Reaktionsbedingungen für die Benzoessäure-PANI-Beschichtung von CF	40
Tabelle 3-11: Eigenschaften der verwendeten Cantilever der AFM- Untersuchungen	45
Tabelle 3-12: Vergleich von Biegezug- und Druckfestigkeit bei unterschiedlicher Prüfkörper-geometrie	52
Tabelle 4-1: Verwendete Fasertypen und ihre Eigenschaften	59
Tabelle 4-2: Verwendete Fasertypen und ihre Eigenschaften	64
Tabelle 4-3: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit CF verschiedener Zugfestigkeit und E-Modul	65
Tabelle 5-1: 28 d-Biegezugfestigkeiten von faserfreien Mörtelproben und mit 1 Vol.-% unbehandelten CF	68
Tabelle 5-2: Reaktionsparameter der im Ofen thermisch behandelten CF	70
Tabelle 5-3: XPS-Analyse des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteils der Faseroberfläche von thermisch behandelten CF	71
Tabelle 5-4: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit thermisch behandelten CF	73
Tabelle 5-5: Parameter der Plasmabehandlung der CF	75
Tabelle 5-6: XPS-Analyse des Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffanteils der Faseroberfläche von im Plasma behandelten CF	76

Tabelle 5-7: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit plasmabehandelten CF	78
Tabelle 5-8: Reaktionsparameter der CF mit Silicat-Beschichtung.....	82
Tabelle 5-9: TGA und Stoffmengenanalyse der CF mit Silicat-Beschichtung.....	84
Tabelle 5-10: Ermittelte Biegezugfestigkeiten der Proben mit CF mit Silicat-Beschichtung.....	86
Tabelle 5-11: Eingesetzte Monomere und Konzentrationen für CF-Beschichtungen auf PANI-Basis.....	89
Tabelle 5-12: Ergebnisse der Einwaagen von CF vor und nach der Polyanilin-Beschichtung und Stoffmengenanalyse	92
Tabelle 5-13: 28 d-Biegezugfestigkeiten der Mörtelproben mit CF mit Beschichtung auf PANI-Basis	93
Tabelle 6-1: 28 d-Biegezugfestigkeit von CFRC mit homogen dispergierten und gerichteten CF, sowie faserfreier Referenzproben.....	100
Tabelle 6-2: 28 d-Druckfestigkeit von CFRC mit homogen dispergierten und gerichteten CF, sowie einer faserfreien Referenz	103
Tabelle 6-3: Biegezugfestigkeit von CFRC mit gerichteten CF (3 Vol.-%, 28 d Aushärtezeit), Rinderknochen und Buchenholz	106
Tabelle 6-4: Einaxiale Druckfestigkeit von CFRC mit gerichteten CF (3 Vol.-%, 28 d Aushärtezeit), Rinderknochen und Buchenholz	108
Tabelle 7-1: Ergebnisse der Prüfkörperdichten- und Porositätsanalyse mittels Helium-pyknometrie	118
Tabelle 7-2: 28 d-Biegezugfestigkeit der Proben (faserfrei und mit 1 Vol.-% CF) nach 3.4.8.1 ermittelt und in Klammern mit Maßstabskorrektur nach 3.4.8.3	120
Tabelle 7-3: 28 d-Druckfestigkeit der Proben (faserfrei und mit 1 Vol.-% CF) nach 3.4.8.2 ermittelt und in Klammern mit Maßstabskorrektur nach 3.4.8.3	121
Tabelle 7-4: Gewicht der Prüflinge unmittelbar nach dem 3D-Druck und nach dem Verfüllen mit Mörtel (nach 3.4.8.1 gemessene Werte ohne Maßstabskorrektur)	126
Tabelle 7-5: 28 d-Biegezugfestigkeit der hierarchischen Prüfkörper von Druckpfad E in Abhängigkeit des Verhältnisses von Mörtel zu CFRC	127
Tabelle 8-1: Elektrische Leitfähigkeit der Mörtelproben in Abhängigkeit von Faserdicke und Fasergehalt.....	131
Tabelle 8-2: Elektrische Leitfähigkeit der Mörtelproben in Abhängigkeit von Faserlänge und Fasergehalt	132
Tabelle 8-3: Elektrischer Widerstand der Mörtelproben in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials.....	135
Tabelle 8-4: Ermittelte Biegezugfestigkeit der Proben nach 1, 2, 3 und 4 Wochen Beheizung bei 60 °C	137
Tabelle 9-1: Eigenschaften der verwendeten Hochleistungsfasern	140
Tabelle 9-2: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit 1 Vol.-% zugemischten Fasern	142
Tabelle 9-3: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit zugemischtem Graphenoxid.....	144
Tabelle 9-4: Eigenschaften der verwendeten Cellulosefasern, CNC und BNC	145
Tabelle 9-5: 28 d-Biegezugfestigkeit der Mörtelproben mit zugemischter Cellulose ..	147
Tabelle 9-6: 28 d-Biegezugfestigkeit der temperaturbehandelten Mörtelproben mit und ohne CF	149

Tabelle 0-1: Übersicht der mittels Gwyddion ermittelten Rauigkeiten der gasphasenfunktionalisierten CF aus den durchgeführten AFM-Untersuchungen.....	158
Tabelle 0-2: : Übersicht der mittels Gwyddion ermittelten Rauigkeiten der beschichteten CF aus den durchgeführten AFM-Untersuchungen .	158

Quellenverzeichnis

- [1] V.D. Zementwerke, Zahlen und Daten - Zementindustrie in Deutschland, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, 2015.
- [2] H.-G. Ni, J.-Z. Wang, Prediction of compressive strength of concrete by neural network, Cement Concrete Res, 30 (2000) 1245-1250.
- [3] J.D. Birchall, A.J. Howard, K. Kendall, Flexural Strength and Porosity of Cements, Nature, 289 (1981) 388-390.
- [4] D.D. Higgins, J.E. Bailey, Fracture Measurements on Cement Paste, J Mater Sci, 11 (1976) 1995-2003.
- [5] J.-L. Bosc, Joseph Monier et la naissance du ciment armé, Ed. du Linteau, Paris, 2001.
- [6] G. Haegermann, G. Huberti, H. Möll, Vom Caementum zum Spannbeton Beiträge zur Geschichte des Betons, Bauverlag, Wiesbaden, 1964.
- [7] J.V. George, Mechanisms of Corrosion of Steel in Concrete, Special Publication, 49.
- [8] J.P. Broomfield Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair, Taylor & Francis, London, 2006.
- [9] SWR, Höchste Gebäude ihrer Zeit - Zwischen Wahrzeichen und Wahnsinn, online verfügbar unter: <http://www.swr.de/nie-wieder-keine-ahnung/architektur/html/hoechsteGebaueude.php>, aufgerufen am 05.09.2016.
- [10] M.M. Reda, N.G. Shrive, J.E. Gillott, Microstructural investigation of innovative UHPC, Cement Concrete Res, 29 (1999) 323-329.
- [11] M. Schmidt, Sachstandsbericht Ultrahochfester Beton, 1. Aufl. ed., Beuth, Berlin, 2008.
- [12] R.F. Zollo, Fiber-reinforced concrete: an overview after 30 years of development, Cement Concrete Comp, 19 (1997) 107-122.
- [13] A.M. Brandt, Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering, Compos Struct, 86 (2008) 3-9.
- [14] R.N. Swamy, Fibre reinforcement of cement and concrete, Mater Struct, 8 (1975) 235-254.
- [15] G. Franz, Konstruktionslehre Des Stahlbetons - Grundlagen Und Bauelemente, Springer, Heidelberg, 1980.
- [16] B. Wietek, Faserbeton im Bauwesen, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [17] P. Morgan, Carbon fibers and their composites, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- [18] V.D. Zementwerke, Zement-Taschenbuch, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, 2002.
- [19] P.C. Hewlett, F.M. Lea, Lea's chemistry of cement and concrete, 4. ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.
- [20] H. Knoblauch, U. Schneider, Bauchemie, 5., neu bearb. u. erw. Aufl. ed., Werner, Düsseldorf, 2001.
- [21] R. Benedix, Bauchemie Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten, 6., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.

- [22] H. Taylor, Cement chemistry, 2nd ed., Thomas Telford, London, 1997.
- [23] W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry, Imprint: Springer, Dordrecht, 2014, pp. XII, 699.
- [24] V.D. Zementwerke, Verminderung der CO₂-Emissionen, Verlag Bau+Technik, Düsseldorf, 2013.
- [25] J. Stark, B. Wicht, Anorganische Bindemittel Zement - Kalk - spezielle Bindemittel, Univ.-Verl., Weimar, 1998.
- [26] A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement, Nature Materials, 6 (2007) 311-316.
- [27] J. Bensted, Structure and performance of cements, 2. ed., Spon, London, 2002.
- [28] M. Krus, K.K. Hansen, H.M. Kunzel, Porosity and liquid absorption of cement paste, Mater Struct, 30 (1997) 394-398.
- [29] V.C. Li, D.K. Mishra, H.C. Wu, Matrix design for pseudo-strain-hardening fibre reinforced cementitious composites, Mater Struct, 28 (1995) 586-595.
- [30] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Sporn, M.R. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties, Angew Chem Int Edit, 53 (2014) 5262-5298.
- [31] R.C. Ltd, Stahlpreise.eu der Stahlpreisentwicklung auf der Spur, online verfügbar unter: <http://www.stahlpreise.eu/>, aufgerufen am 03.09.2016.
- [32] HALFEN-DEHA, Lagerpreisliste Baustahl 2016, online verfügbar unter: <http://ptpost.de/pdf/ptpostbaustahl.pdf>, aufgerufen am 05.09.2015.
- [33] C. Hofstadler, Kalkulation von Stahlbetonarbeiten: Schalarbeiten, Bewehrungsarbeiten, Betonarbeiten, online verfügbar unter: <http://christianhofstadler.at/wp-content/uploads/2011/06/Kalkulation-Stahlbetonarbeiten-Hofstadler-2011.pdf>, aufgerufen am 09.01.2016.
- [34] C.M. Urban, Experimentelle Untersuchungen und Bemessungsansätze für faserverstärktes Mauerwerk unter Erdbebenbeanspruchungen, online verfügbar unter: <http://www.ksp.kit.edu/9783731503729>, aufgerufen am 12.07.2016.
- [35] N. Paul, Forscher wollen Carbonfasern aus Lignin zur Marktreife weiter entwickeln, online verfügbar unter: http://www.fnr.de/presse/pressemitteilungen/archiv/archiv-nachricht/?tx_ttnews%5Byear%5D=2015&tx_ttnews%5Bmonth%5D=01&tx_ttnews%5Bday%5D=19&tx_ttnews%5Btt_news%5D=7687&cHash=a9a9955f4132614210cf6fb6fd99d858, aufgerufen am 04.09.2015.
- [36] D. Meiners, B. Eversmann, Recycling von Carbonfasern, online verfügbar unter: http://www.vivis.de/phocadownload/2014_rur/2014_RuR_371_378_Meiners.pdf, aufgerufen am 04.09.2015.
- [37] K. Wolf, A. Merkel, Spinnverfahren für recycelte Carbonfasern, online verfügbar unter: <http://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-29910.pdf>, aufgerufen am 07.09.2015.
- [38] S.-J. Park, Carbon Fibers, Imprint: Springer, Dordrecht, 2015.
- [39] D.D.L. Chung, Carbon Fiber Composites, Butterworth-Heinemann, Newton, 1994.
- [40] E. Frank, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties, Macromol Mater Eng, 297 (2012) 493-501.
- [41] S. Blazewicz, Carbon-Fibers from a SO₂ Treated Pan Precursor, Carbon, 27 (1989) 777-783.

- [42] J.B. Donnet, P. Ehrburger, Carbon-Fiber in Polymer Reinforcement, *Carbon*, 15 (1977) 143-152.
- [43] W. Watt, W. Johnson, Mechanism of Oxidization of Polyacrylonitrile Fibers, *Nature*, 257 (1975) 210-212.
- [44] B. Falkai, R. Bonart, *Synthesefasern Grundlagen, Technologie, Verarbeitung und Anwendung*, Verl. Chemie, Weinheim, 1981.
- [45] M.R. Buchmeiser, New Trends in High-Performance Fibers and Fiber Technology, *Macromol Mater Eng*, 297 (2012) 491-492.
- [46] X.S. Huang, Fabrication and Properties of Carbon Fibers, *Materials*, 2 (2009) 2369-2403.
- [47] W.X. Zhang, J. Liu, G. Wu, Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers, *Carbon*, 41 (2003) 2805-2812.
- [48] W. Ruland, Small-Angle Scattering Studies on Carbonized Cellulose Fibers, *J Polym Sci Pol Sym*, 1 (1969) 143-151.
- [49] B. Chen, K. Wu, W. Yao, Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites, *Cement Concrete Comp*, 26 (2004) 291-297.
- [50] K. Bergmeister, F. Fingerloos, J.D. Wörner, Wiley InterScience (Online service), 2011 *Beton Kalender Kraftwerke, Faserbeton*, Ernst & Sohn, Berlin, 2010.
- [51] P. Grübl, H. Weigler, S. Karl, *Beton Arten, Herstellung und Eigenschaften*, 2. Aufl. ed., Ernst, Berlin, 2001.
- [52] S.P. Shah, C. Ouyang, Mechanical-Behavior of Fiber-Reinforced Cement-Based Composites, *J Am Ceram Soc*, 74 (1991) 2727-2753.
- [53] B. Cotterell, Y.-W. Mai, *Fracture mechanics of cementitious materials*, 1. ed., Blackie Academic & Professional, London, 1996.
- [54] B. Mobasher, *Mechanics of fiber and textile reinforced cement composites*, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [55] A. Katz, A. Bentur, Mechanisms and processes leading to changes in time in the properties of CFRC, *Adv Cem Based Mater*, 3 (1996) 1-13.
- [56] M.J. Shannag, R. Brincker, W. Hansen, Pullout behavior of steel fibers from cement-based composites, *Cement Concrete Res*, 27 (1997) 925-936.
- [57] D. Hernandez-Cruz, C.W. Hargis, S. Bae, P.A. Itty, C. Meral, J. Dominowski, M.J. Radler, D.A. Kilcoyne, P.J.M. Monteiro, Multiscale characterization of chemical-mechanical interactions between polymer fibers and cementitious matrix, *Cement Concrete Comp*, 48 (2014) 9-18.
- [58] T. Sugama, L.E. Kukacka, N. Carciello, D. Stathopoulos, Interfacial Reactions between Oxidized Carbon-Fibers and Cements, *Cement Concrete Res*, 19 (1989) 355-365.
- [59] X.L. Fu, W.M. Lu, D.D.L. Chung, Improving the bond strength between carbon fiber and cement by fiber surface treatment and polymer addition to cement mix, *Cement Concrete Res*, 26 (1996) 1007-1012.
- [60] X.L. Fu, W.M. Lu, D.D.L. Chung, Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement, *Carbon*, 36 (1998) 1337-1345.
- [61] J.P. Boudou, J.I. Paredes, A. Cuesta, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres, *Carbon*, 41 (2003) 41-56.
- [62] Y.S. Xu, D.D.L. Chung, Silane-treated carbon fiber for reinforcing cement, *Carbon*, 39 (2001) 1995-2001.

- [63] Y.S. Xu, D.D.L. Chung, Carbon fiber reinforced cement improved by using silane-treated carbon fibers, *Cement Concrete Res*, 29 (1999) 773-776.
- [64] S.K. Ramamoorthy, M. Skrifvars, M. Rissanen, Effect of alkali and silane surface treatments on regenerated cellulose fibre type (Lyocell) intended for composites, *Cellulose*, 22 (2015) 637-654.
- [65] Y.W. Chan, V.C. Li, Effects of transition zone densification on fiber/cement paste bond strength improvement, *Adv Cem Based Mater*, 5 (1997) 8-17.
- [66] V.C. Li, H. Stang, Interface property characterization and strengthening mechanisms in fiber reinforced cement based composites, *Adv Cem Based Mater*, 6 (1997) 1-20.
- [67] A. Katz, V.C. Li, A. Kazmer, Bond Properties of Carbon-Fibers in Cementitious Matrix, *J Mater Civil Eng*, 7 (1995) 125-128.
- [68] E.J. Garboczi, D.P. Bentz, Analytical formulas for interfacial transition zone properties, *Adv Cem Based Mater*, 6 (1997) 99-108.
- [69] D.R.G. Mitchell, I. Hinczak, R.A. Day, Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes, *Cement Concrete Res*, 28 (1998) 1571-1584.
- [70] O. Eren, K. Marar, T. Celik, Effects of silica fume and steel fibers on some mechanical properties of high-strength fiber-reinforced concrete, *J Test Eval*, 27 (1999) 380-387.
- [71] B. Wietek, *Stahlfaserbeton Grundlagen und Praxisanwendung*, 2. Aufl. ed., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [72] S. Marikunte, C. Aldea, S.P. Shah, Durability of glass fiber reinforced cement composites: Effect of silica fume and metakaolin, *Adv Cem Based Mater*, 5 (1997) 100-108.
- [73] J. Bijen, Durability of Some Glass-Fiber Reinforced Cement Composites, *J Am Concrete I*, 80 (1983) 305-311.
- [74] A. Bentur, M. Benbassat, D. Schneider, Durability of Glass-Fiber-Reinforced Cements with Different Alkali-Resistant Glass-Fibers, *J Am Ceram Soc*, 68 (1985) 203-208.
- [75] D.A. Silva, A.M. Betioli, P.J.P. Gleize, H.R. Roman, L.A. Gomez, J.L.D. Ribeiro, Degradation of recycled PET fibers in Portland cement-based materials, *Cement Concrete Res*, 35 (2005) 1741-1746.
- [76] D.D.L. Chung, Dispersion of short fibers in cement, *J Mater Civil Eng*, 17 (2005) 379-383.
- [77] P.S. Song, S. Hwang, Mechanical properties of high-strength steel fiber-reinforced concrete, *Constr Build Mater*, 18 (2004) 669-673.
- [78] J.M. Gao, W. Sun, K. Morino, Mechanical properties of steel fiber-reinforced, high-strength, lightweight concrete, *Cement Concrete Comp*, 19 (1997) 307-313.
- [79] N. Banthia, J. Sheng, Micro-reinforced cementitious materials, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 211 (1991) 25-32.
- [80] M. Lemberg, J.-D. Wörner, C. Imhof-Zeitler, *Dichtschichten aus hochfestem Faserbeton*, Beuth, Berlin, 1996.
- [81] Y.X. Shao, S.P. Shah, Mechanical properties of PVA fiber reinforced cement composites fabricated by extrusion processing, *Aci Mater J*, 94 (1997) 555-564.
- [82] X.Q. Qian, X.M. Zhou, B. Mu, Z.J. Li, Fiber alignment and property direction dependency of FRC extrudate, *Cement Concrete Res*, 33 (2003) 1575-1581.

- [83] H. Takashima, K. Miyagai, T. Hashida, V.C. Li, A design approach for the mechanical properties of polypropylene discontinuous fiber reinforced cementitious composites by extrusion molding, *Eng Fract Mech*, 70 (2003) 853-870.
- [84] K.G. Kuder, S.P. Shah, Processing of high-performance fiber-reinforced cement-based composites, *Constr Build Mater*, 24 (2010) 181-186.
- [85] B. Mu, M.F. Cyr, S.P. Shah, Extruded fiber-reinforced composites, *Advan. Build. Techno.*, 1 (2002) 239-246.
- [86] B. Shen, M. Hubler, G.H. Paulino, L.J. Struble, Functionally-graded fiber-reinforced cement composite: Processing, microstructure, and properties, *Cement Concrete Comp*, 30 (2008) 663-673.
- [87] U.G.K. Wegst, M.F. Ashby, The mechanical efficiency of natural materials, *Philos Mag*, 84 (2004) 2167-2181.
- [88] B. Bhushan, Biomimetics: lessons from nature - an overview, *Philos T R Soc A*, 367 (2009) 1445-1486.
- [89] M.A. Meyers, P.Y. Chen, A.Y.M. Lin, Y. Seki, Biological materials: Structure and mechanical properties, *Prog Mater Sci*, 53 (2008) 1-206.
- [90] J.W.C. Dunlop, P. Fratzl, Biological Composites, *Annu Rev Mater Res*, 40 (2010) 1-24.
- [91] U.G.K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Bioinspired structural materials, *Nature Materials*, 14 (2015) 23-36.
- [92] T. Furuhashi, C. Schwarzingier, I. Miksik, M. Smrz, A. Beran, Molluscan shell evolution with review of shell calcification hypothesis, *Comp Biochem Phys B*, 154 (2009) 351-371.
- [93] F. Heinemann, M. Launspach, K. Gries, M. Fritz, Gastropod nacre: Structure, properties and growth - Biological, chemical and physical basics, *Biophys Chem*, 153 (2011) 126-153.
- [94] M.J. Glimcher, Bone: Nature of the calcium phosphate crystals and cellular, structural, and physical chemical mechanisms in their formation, *Rev Mineral Geochem*, 64 (2006) 223-282.
- [95] S. Weiner, H.D. Wagner, The material bone: Structure mechanical function relations, *Annu Rev Mater Sci*, 28 (1998) 271-298.
- [96] K.A. Hing, Bone repair in the twenty-first century: biology, chemistry or engineering?, *Philos T Roy Soc A*, 362 (2004) 2821-2850.
- [97] R.Z. Wang, H.S. Gupta, Deformation and Fracture Mechanisms of Bone and Nacre, *Annual Review of Materials Research*, 41 (2011) 41-73.
- [98] J.H. Yan, J.J. Mecholsky, K.B. Clifton, How tough is bone? Application of elastic-plastic fracture mechanics to bone, *Bone*, 40 (2007) 479-484.
- [99] K.J. Koester, J.W. Ager, R.O. Ritchie, The true toughness of human cortical bone measured with realistically short cracks, *Nature Materials*, 7 (2008) 672-677.
- [100] R.K. Nalla, J.J. Kruzic, J.H. Kinney, R.O. Ritchie, Mechanistic aspects of fracture and R-curve behavior in human cortical bone, *Biomaterials*, 26 (2005) 217-231.
- [101] J.Y. Sun, B. Bhushan, Hierarchical structure and mechanical properties of nacre: a review, *Rsc Adv*, 2 (2012) 7617-7632.
- [102] A.E. Naaman, Strain hardening and deflection hardening fiber reinforced cement composites, in: A.E. Naaman, H.W. Reinhardt (Eds.) *High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC4)*, RILEM Publications SARL, 2003, pp. 95-113.

- [103] C. Shi, Y.L. Mo, High-performance construction materials science and applications, World Scientific, Singapore, 2008.
- [104] M.E. Launey, M.J. Buehler, R.O. Ritchie, On the Mechanistic Origins of Toughness in Bone, *Annu Rev Mater Res*, 40 (2010) 25-53.
- [105] I. Jager, P. Fratzl, Mineralized collagen fibrils: A mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles, *Biophys J*, 79 (2000) 1737-1746.
- [106] S.P. Shah, S.E. Swartz, C. Ouyang, Fracture mechanics of concrete: Applications of fracture mechanics to concrete, rock and other quasi-brittle materials, Wiley, New York, 1995.
- [107] K. Wille, S. El-Tawil, A.E. Naaman, Properties of strain hardening ultra high performance fiber reinforced concrete (UHP-FRC) under direct tensile loading, *Cement Concrete Comp*, 48 (2014) 53-66.
- [108] K. Wille, A.E. Naaman, S. El-Tawil, G.J. Parra-Montesinos, Ultra-high performance concrete and fiber reinforced concrete: achieving strength and ductility without heat curing, *Mater Struct*, 45 (2012) 309-324.
- [109] A.P. Fantilli, H. Mihashi, P. Vallini, Multiple cracking and strain hardening in fiber-reinforced concrete under uniaxial tension, *Cement Concrete Res*, 39 (2009) 1217-1229.
- [110] P. Jun, V. Mechtcherine, Behaviour of Strain-hardening Cement-based Composites (SHCC) under monotonic and cyclic tensile loading Part 1-Experimental investigations, *Cement Concrete Comp*, 32 (2010) 801-809.
- [111] V. Mechtcherine, O. Millon, M. Butler, K. Thoma, Mechanical behaviour of strain hardening cement-based composites under impact loading, *Cement Concrete Comp*, 33 (2011) 1-11.
- [112] K. Sirijaroonchai, S. El-Tawil, G. Parra-Montesinos, Behavior of high performance fiber reinforced cement composites under multi-axial compressive loading, *Cement Concrete Comp*, 32 (2010) 62-72.
- [113] K. Wille, M. Xu, S. El-Tawil, A.E. Naaman, Dynamic impact factors of strain hardening UHP-FRC under direct tensile loading at low strain rates, *Mater Struct*, 49 (2016) 1351-1365.
- [114] Q. Chen, C. Zhu, G.A. Thouas, Progress and challenges in biomaterials used for bone tissue engineering: Bioactive glasses and elastomeric composites, *Biomaterials*, 1 (2012) 1-22.
- [115] R.B. Martin, D.L. Boardman, The Effects of Collagen Fiber Orientation, Porosity, Density, and Mineralization on Bovine Cortical Bone Bending Properties, *J Biomech*, 26 (1993) 1047-1054.
- [116] S. Tugulu, M. Harms, M. Fricke, D. Volkmer, H.A. Klok, Polymer brushes as ionotropic matrices for the directed fabrication of microstructured calcite thin films, *Angew Chem Int Edit*, 45 (2006) 7458-7461.
- [117] F. Barthelat, Biomimetics for next generation materials, *Philos T R Soc A*, 365 (2007) 2907-2919.
- [118] I. Corni, T.J. Harvey, J.A. Wharton, K.R. Stokes, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, A review of experimental techniques to produce a nacre-like structure, *Bioinspir Biomim*, 7 (2012).
- [119] H.F. Gong, M. Pluntke, O. Marti, P. Walther, L. Gower, H. Colfen, D. Volkmer, Multilayered CaCO₃/block-copolymer materials via amorphous precursor to crystal transformation, *Colloid Surface A*, 354 (2010) 279-283.

- [120] L.J. Bonderer, A.R. Studart, L.J. Gauckler, Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films, *Science*, 319 (2008) 1069-1073.
- [121] D. Volkmer, M. Harms, L. Gower, A. Ziegler, Morphosynthesis of nacre-type laminated CaCO₃ thin films and coatings, *Angew Chem Int Edit*, 44 (2005) 639-644.
- [122] J.F. Wang, Q.F. Cheng, Z.Y. Tang, Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre, *Chem Soc Rev*, 41 (2012) 1111-1129.
- [123] E. Munch, M.E. Launey, D.H. Alsem, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials, *Science*, 322 (2008) 1516-1520.
- [124] J. Jager, J. Moosburger-Will, S. Horn, Determination of nano-roughness of carbon fibers by atomic force microscopy, *J Mater Sci*, 48 (2013) 6803-6810.
- [125] Y. Azuma, K. Nogami, N. Ohshima, Coating of Ferric-Oxide Particles with Silica by Hydrolysis of Teos, *Nippon Seram Kyo Gak*, 100 (1992) 646-651.
- [126] P.P. Yu, Y.Z. Li, X.Y. Yu, X. Zhao, L.H. Wu, Q.H. Zhang, Polyaniline Nanowire Arrays Aligned on Nitrogen-Doped Carbon Fabric for High-Performance Flexible Supercapacitors, *Langmuir*, 29 (2013) 12051-12058.
- [127] X.L. Wei, A.J. Epstein, Synthesis of Highly Sulfonated Polyaniline, *Synthetic Met*, 74 (1995) 123-125.
- [128] S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, K. Watanabe, Synthesis and applications of sulfonated polyaniline, *Synthetic Met*, 85 (1997) 1337-1338.
- [129] I. Mav, M. Zigon, A. Sebenik, Sulfonated polyaniline, *Synthetic Met*, 101 (1999) 717-718.
- [130] J. Riegel, W. Mayer, Y.v. Havre, FreeCAD, online verfügbar unter: <http://www.freecadweb.org/>, aufgerufen am 05.07.2015.
- [131] M. Elserman, E.d. Bruijn, S. Wijnia, Cura Software, online verfügbar unter: <http://ultimaker.com/>, aufgerufen am 12.09.2015.
- [132] C.S. Ltd, CasaXPS, online verfügbar unter: <http://www.casaxps.com/>, aufgerufen am 16.11.2015.
- [133] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software, online verfügbar unter: <http://gwyddion.net/>, aufgerufen am 29.02.2014.
- [134] R. Kuroda, T. Suwa, A. Teramoto, R. Hasebe, S. Sugawa, T. Ohmi, Atomically Flat Silicon Surface and Silicon/Insulator Interface Formation Technologies for (100) Surface Orientation Large-Diameter Wafers Introducing High Performance and Low-Noise Metal-Insulator-Silicon FETs, *Ieee T Electron Dev*, 56 (2009) 291-298.
- [135] A. San Paulo, R. Garcia, High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes, *Biophys J*, 78 (2000) 1599-1605.
- [136] QImaging, QCapture Suite, online verfügbar unter: <http://www.qimaging.com/>, aufgerufen am 17.06.2013.
- [137] J. Tinevez, Directionality Plugin for ImageJ, online verfügbar unter: <http://fiji.sc/wiki/index.php/Directionality>, aufgerufen am 27.05.2015.
- [138] S. Fliegenger, M. Luke, P. Gumbsch, 3D microstructure modeling of long fiber reinforced thermoplastics, *Compos Sci Technol*, 104 (2014) 136-145.
- [139] A.J. Woolley, H.A. Desai, M.A. Steckbeck, N.K. Patel, K.J. Otto, In situ characterization of the brain-microdevice interface using Device Capture Histology, *J Neurosci Meth*, 201 (2011) 67-77.

- [140] J. Ozbolt, Maßstabeffekt und Duktilität von Beton- und Stahlbetonkonstruktionen, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1995.
- [141] M. Zink, Zum Biegeschubversagen schlanker Bauteile aus Hochleistungsbeton mit und ohne Vorspannung, Teubner, Stuttgart, 2000.
- [142] J.-L. Tailhan, P. Rossi, C. Boulay, Tensile and bending behaviour of a strain hardening cement-based composite: Experimental and numerical analysis, *Cement Concrete Comp*, 34 (2012) 166-171.
- [143] U. Zielke, K.J. Huttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers .1. Surface structure and chemistry, *Carbon*, 34 (1996) 983-998.
- [144] A. Proctor, P.M.A. Sherwood, X-Ray Photo-Electron Spectroscopic Studies of Carbon-Fiber Surfaces .1. Carbon-Fiber Spectra and the Effects of Heat-Treatment, *J Electron Spectrosc*, 27 (1982) 39-56.
- [145] G.G. Odian, Principles of polymerization, 4. ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2004.
- [146] R.J. Zaldivar, J.P. Nokes, D.N. Patel, B.A. Morgan, G. Steckel, H.I. Kim, Effect of using oxygen, carbon dioxide, and carbon monoxide as active gases in the atmospheric plasma treatment of fiber-reinforced polycyanurate composites, *J Appl Polym Sci*, 125 (2012) 2510-2520.
- [147] H. Yasuda, C.E. Lamaze, Polymerization in an Electrodeless Glow-Discharge .3. Organic Compounds without Olefinic Double Bond, *J Appl Polym Sci*, 17 (1973) 1533-1544.
- [148] H. Yasuda, T. Hsu, Some Aspects of Plasma Polymerization Investigated by Pulsed Rf Discharge, *J Polym Sci Pol Chem*, 15 (1977) 81-97.
- [149] H. Yasuda, M. Gazicki, Biomedical Applications of Plasma Polymerization and Plasma Treatment of Polymer Surfaces, *Biomaterials*, 3 (1982) 68-77.
- [150] H. Yasuda, T. Hsu, Plasma Polymerization Investigated by Comparison of Hydrocarbons and Perfluorocarbons, *Surf Sci*, 76 (1978) 232-241.
- [151] A. Fukunaga, T. Komami, S. Ueda, M. Nagumo, Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers, *Carbon*, 37 (1999) 1087-1091.
- [152] H.T. Oyama, J.P. Wightman, Surface characterization of PVP-sized and oxygen plasma-treated carbon fibers, *Surf Interface Anal*, 26 (1998) 39-55.
- [153] R.J. Smiley, W.N. Delgass, Afm, Sem and Xps Characterization of Pan-Based Carbon-Fibers Etched in Oxygen Plasmas, *J Mater Sci*, 28 (1993) 3601-3611.
- [154] H. Bubert, X. Ai, S. Haiber, M. Heintze, V. Bruser, E. Pasch, W. Brandl, G. Marginean, Basic analytical investigation of plasma-chemically modified carbon fibers, *Spectrochim Acta B*, 57 (2002) 1601-1610.
- [155] A. Bismarck, M.E. Kumru, J. Springer, Influence of oxygen plasma treatment of PAN-based carbon fibers on their electrokinetic and wetting properties, *J Colloid Interf Sci*, 210 (1999) 60-72.
- [156] B. Budiansky, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Matrix Fracture in Fiber-Reinforced Ceramics, *J Mech Phys Solids*, 34 (1986) 167-189.
- [157] B. Budiansky, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, Fiber-Matrix Debonding Effects on Cracking in Aligned Fiber Ceramic Composites, *Int J Solids Struct*, 32 (1995) 315-328.
- [158] Y.C. Chiang, On fiber debonding and matrix cracking in fiber-reinforced ceramics, *Compos Sci Technol*, 61 (2001) 1743-1756.
- [159] R.R. Naslain, The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites, *Compos Part a-Appl S*, 29 (1998) 1145-1155.

- [160] R. Naslain, O. Dugne, A. Guette, J. Sevely, C.R. Brosse, J.P. Rocher, J. Cotteret, Boron-Nitride Interphase in Ceramic-Matrix Composites, *J Am Ceram Soc*, 74 (1991) 2482-2488.
- [161] N.S. Jacobson, G.N. Morscher, D.R. Bryant, R.E. Tressler, High-temperature oxidation of boron nitride: II, boron nitride layers in composites, *J Am Ceram Soc*, 82 (1999) 1473-1482.
- [162] R.J. Kerans, R.S. Hay, T.A. Parthasarathy, M.K. Cinibulk, Interface design for oxidation-resistant ceramic composites, *J Am Ceram Soc*, 85 (2002) 2599-2632.
- [163] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range, *J Colloid Interf Sci*, 26 (1968) 62-&.
- [164] M.S. Stucke, A.J. Majumdar, Microstructure of Glass Fiber-Reinforced Cement Composites, *J Mater Sci*, 11 (1976) 1019-1030.
- [165] V. Velpari, B.E. Ramachandran, T.A. Bhaskaran, B.C. Pai, N. Balasubramanian, Alkali Resistance of Fibers in Cement, *J Mater Sci*, 15 (1980) 1579-1584.
- [166] B. Wessling, New Insight into Organic Metal Polyaniline Morphology and Structure, *Polymers-Basel*, 2 (2010) 786-798.
- [167] J. Stejskal, R.G. Gilbert, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report), *Pure Appl Chem*, 74 (2002) 857-867.
- [168] I. Mav, M. Zigon, A. Sebenik, J. Vohlidal, Sulfonated polyanilines prepared by copolymerization of 3-aminobenzenesulfonic acid and aniline: The effect of reaction conditions on polymer properties, *J Polym Sci Pol Chem*, 38 (2000) 3390-3398.
- [169] P.S. Rao, D.N. Sathyanarayana, Synthesis of electrically conducting copolymers of aniline with o/m-amino benzoic acid by an inverse emulsion pathway, *Polymer*, 43 (2002) 5051-5058.
- [170] M.X. Wan, L.J. Liu, J. Wang, Electrical and mechanical properties of polyaniline films - Effect of neutral salts added during polymerization, *Chinese J Polym Sci*, 16 (1998) 1-8.
- [171] M. Hambach, H. Möller, T. Neumann, D. Volkmer, Portland cement paste with aligned carbon fibers exhibiting exceptionally high flexural strength (> 100 MPa), *Cement Concrete Res*, 89 (2016) 80-86.
- [172] G. Landini, ImageJ Threshold Colour Plugin, online verfügbar unter: <http://www.mecourse.com/landinig/software/software.html>, aufgerufen am 05.06.2015.
- [173] D. Grosser, Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung) Vorkommen, Baum- und Stammform, Holzbeschreibung, Eigenschaften, Verwendung, Überarb. u. erg. Fassung ed., CMA, Bonn, 1998.
- [174] T.S. Keller, Predicting the Compressive Mechanical-Behavior of Bone, *J Biomech*, 27 (1994) 1159-1168.
- [175] T. Kokubo, H.M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials*, 24 (2003) 2161-2175.
- [176] G.J. Parra-Montesinos, High-performance, fiber-reinforced cement composites: An alternative for seismic design of structures, *Aci Struct J*, 102 (2005) 668-675.
- [177] H. Lipson, M. Kurman, Fabricated The New World of 3D Printing, Wiley, Hoboken, 2013.
- [178] J. Malda, J. Visser, F.P. Melchels, T. Jungst, W.E. Hennink, W.J.A. Dhert, J. Groll, D.W. Hutmacher, 25th Anniversary Article: Engineering Hydrogels for Biofabrication, *Adv Mater*, 25 (2013) 5011-5028.

- [179] S.V. Murphy, A. Atala, 3D bioprinting of tissues and organs, *Nat Biotechnol*, 32 (2014) 773-785.
- [180] R. Bogue, 3D printing: the dawn of a new era in manufacturing?, *Assembly Autom*, 33 (2013) 307-311.
- [181] T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete, *Mater Struct*, 45 (2012) 1221-1232.
- [182] T.T. Le, S.A. Austin, S. Lim, R.A. Buswell, R. Law, A.G.F. Gibb, T. Thorpe, Hardened properties of high-performance printing concrete, *Cement Concrete Res*, 42 (2012) 558-566.
- [183] G. Villar, A.D. Graham, H. Bayley, A Tissue-Like Printed Material, *Science*, 340 (2013) 48-52.
- [184] C.B. Highley, C.B. Rodell, J.A. Burdick, Direct 3D Printing of Shear-Thinning Hydrogels into Self-Healing Hydrogels, *Adv Mater*, 27 (2015) 5075-5079.
- [185] R. Kruger, J. Groll, Fiber reinforced calcium phosphate cements - On the way to degradable load bearing bone substitutes?, *Biomaterials*, 33 (2012) 5887-5900.
- [186] S. Bose, S. Vahabzadeh, A. Bandyopadhyay, Bone tissue engineering using 3D printing, *Mater Today*, 16 (2013) 496-504.
- [187] U. Gbureck, T. Hozel, U. Klammert, K. Wurzler, F.A. Muller, J.E. Barralet, Resorbable dicalcium phosphate bone substitutes prepared by 3D powder printing, *Adv Funct Mater*, 17 (2007) 3940-3945.
- [188] J.A. Inzana, D. Olvera, S.M. Fuller, J.P. Kelly, O.A. Graeve, E.M. Schwarz, S.L. Kates, H.A. Awad, 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration, *Biomaterials*, 35 (2014) 4026-4034.
- [189] S. Christ, M. Schnabel, E. Vorndran, J. Groll, U. Gbureck, Fiber reinforcement during 3D printing, *Mater Lett*, 139 (2015) 165-168.
- [190] B.G. Compton, J.A. Lewis, 3D-Printing of Lightweight Cellular Composites, *Adv Mater*, 26 (2014) 5930-5935.
- [191] J.T. Muth, D.M. Vogt, R.L. Truby, Y. Menguc, D.B. Kolesky, R.J. Wood, J.A. Lewis, Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers, *Adv Mater*, 26 (2014) 6307-6312.
- [192] M. Hambach, D. Volkmer, Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste, *Cement Concrete Comp*, 79 (2017) 62-70.
- [193] V.C. Li, M. Maalej, Toughening in cement based composites .2. Fiber reinforced cementitious composites, *Cement Concrete Comp*, 18 (1996) 239-249.
- [194] N. Oxman, J. Duro-Royo, S. Keating, B. Peters, E. Tsai, Towards Robotic Swarm Printing, *Archit Design*, 84 (2014) 108-115.
- [195] C. Tashiro, H. Ishida, S. Shimamura, Dependence of the Electrical-Resistivity on Evaporable Water-Content in Hardened Cement Pastes, *J Mater Sci Lett*, 6 (1987) 1379-1381.
- [196] S.H. Wen, D.D.L. Chung, Double percolation in the electrical conduction in carbon fiber reinforced cement-based materials, *Carbon*, 45 (2007) 263-267.
- [197] P. Xie, P. Gu, J.J. Beaudoin, Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres, *J Mater Sci*, 31 (1996) 4093-4097.
- [198] Z.Q. Tang, Z.Q. Li, J.S. Qian, K.J. Wang, Experimental study on deicing performance of carbon fiber reinforced conductive concrete, *J Mater Sci Technol*, 21 (2005) 113-117.

- [199] D.D.L. Chung, Self-heating structural materials, *Smart Mater Struct*, 13 (2004) 562-565.
- [200] C. Chang, M. Ho, G.B. Song, Y.L. Mo, H. Li, A feasibility study of self-heating concrete utilizing carbon nanofiber heating elements, *Smart Mater Struct*, 18 (2009) 1-5.
- [201] M. Hambach, H. Möller, T. Neumann, D. Volkmer, Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials, *Compos Part B-Eng*, 90 (2016) 465-470.
- [202] C. Alonso, C. Andrade, J. Rodriguez, J.M. Diez, Factors controlling cracking of concrete affected by reinforcement corrosion, *Mater Struct*, 31 (1998) 435-441.
- [203] M. Saad, S.A. AboElEnein, G.B. Hanna, M.F. Kotkata, Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume, *Cement Concrete Res*, 26 (1996) 669-675.
- [204] J. Plank, N. Zou, Z.B. Zhao, I. Dekany, Preparation and Properties of a Graphene Oxide Intercalation Compound Utilizing Hydrocalumite Layered Double Hydroxide as Host Structure, *Z Anorg Allg Chem*, 640 (2014) 1413-1419.
- [205] S.H. Lv, S. Ting, J.J. Liu, Q.F. Zhou, Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness, *Crytengcomm*, 16 (2014) 8508-8516.
- [206] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388.
- [207] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J Am Chem Soc*, 80 (1958) 1339-1339.
- [208] A. Lerf, H.Y. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J Phys Chem B*, 102 (1998) 4477-4482.
- [209] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem Soc Rev*, 39 (2010) 228-240.
- [210] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z.Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *Acs Nano*, 4 (2010) 4806-4814.
- [211] A.C.W. Leung, S. Hrapovic, E. Lam, Y.L. Liu, K.B. Male, K.A. Mahmoud, J.H.T. Luong, Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure, *Small*, 7 (2011) 302-305.
- [212] S.J. Eichhorn, A. Dufresne, M. Aranguren, N.E. Marcovich, J.R. Capadona, S.J. Rowan, C. Weder, W. Thielemans, M. Roman, S. Renneckar, W. Gindl, S. Veigel, J. Keckes, H. Yano, K. Abe, M. Nogi, A.N. Nakagaito, A. Mangalam, J. Simonsen, A.S. Benight, A. Bismarck, L.A. Berglund, T. Peijs, Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, *J Mater Sci*, 45 (2010) 1-33.
- [213] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindstrom, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew Chem Int Edit*, 50 (2011) 5438-5466.
- [214] R. Kose, I. Mitani, W. Kasai, T. Kondo, "Nanocellulose" As a Single Nanofiber Prepared from Pellicle Secreted by *Gluconacetobacter xylinus* Using Aqueous Counter Collision, *Biomacromolecules*, 12 (2011) 716-720.
- [215] D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Hessler, M. Hornung, H.P. Schmauder, S. Marsch, Nanocelluloses as innovative polymers in research and application, *Adv Polym Sci*, 205 (2006) 49-96.

- [216] L. Einfeldt, D. Klemm, The control of cellulose biosynthesis by *Acetobacter xylinum* in view of molecular weight and molecular weight distribution .1. Change of molecular weight of bacterial cellulose by simple variation of culture conditions, *J Carbohyd Chem*, 16 (1997) 635-646.
- [217] S. Hestrin, M. Schramm, Synthesis of Cellulose by *Acetobacter-Xylinum* .2. Preparation of Freeze-Dried Cells Capable of Polymerizing Glucose to Cellulose, *Biochem J*, 58 (1954) 345-352.
- [218] C.D. Lawrence, Mortar Expansions Due to Delayed Ettringite Formation - Effects of Curing Period and Temperature, *Cement Concrete Res*, 25 (1995) 903-914.
- [219] M. Heikal, M.S. Morsy, I. Aiad, Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes, *Cement Concrete Res*, 35 (2005) 680-687.
- [220] S.J. Eichhorn, L.B. Deng, R.J. Young, I.A. Kinloch, Electrospun cellulose fibres for carbon fibre precursors, *Abstr Pap Am Chem S*, 247 (2014).
- [221] A.A. Morozova, Y.V. Brezhneva, N.V. Anan'eva, New carbon fibre adsorbents based on natural cellulose, *Fibre Chem+*, 32 (2000) 63-68.
- [222] K. Sudo, M. Okoshi, K. Shimizu, Carbon-Fiber from Lignin--Improvement of Conversion Process of Lignin, *Abstr Pap Am Chem S*, 195 (1988) 107-Cell.
- [223] K. Sudo, K. Shimizu, A New Carbon-Fiber from Lignin, *J Appl Polym Sci*, 44 (1992) 127-134.
- [224] J.W. Ren, F.F. Li, J. Lau, L. Gonzalez-Urbina, S. Licht, One-Pot Synthesis of Carbon Nanofibers from CO₂, *Nano Lett*, 15 (2015) 6142-6148.

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Dirk Volkmer für die Möglichkeit der Bearbeitung eines spannenden, praxisnahen und fordernden Themas, das mir die Möglichkeit gab, meine Ideen und Forschungsansätze in die Tat umzusetzen. Ich bedanke mich ebenso für die gute Betreuung und die unzähligen Ratschläge bzw. Denkanstöße über die gesamte Zeit meiner Promotion. Ebenso danke ich Herrn Dr. Hendrik Möller und Herrn Thomas Neumann von der Firma SCHWENK Zement KG für eine anteilige Finanzierung des Projekts und die Unterstützung während der Projektlaufzeit. Vielen Dank insbes. für viele praxisnahe Ratschläge und Anregungen. Für die Erstellung des Zweit- bzw. Drittgutachtens gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn und Herrn Prof. Dr.-Ing. Oliver Fischer.

Ganz besonders möchte ich dem ganzen Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg danken, allen voran Philipp Schmieder, Sebastian Tränkle, Sebastian Spirkel und Julia Fritzsche. Über meine Promotionszeit wart ihr hilfsbereite Kollegen, gute Gesprächspartner und bleibt stets gute Freunde. Auch meinen Projekt- bzw. Laborkollegen Benjamin Baumgärtner und Pascal Beroll gilt mein Dank für die Hilfsbereitschaft bei der praktischen Arbeit und den Auswertungen für Kleingruppen und Projekttreffen. Ein großes Dankeschön möchte ich außerdem an die Korrekturleser, Fehlersucher und Kommasetzer (Sebastian, Phillip und Mama) aussprechen.

Zu guter Letzt und ganz besonders möchte ich meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung danken, ohne die dieser lange Bildungsweg nicht möglich gewesen wäre. Außerdem danke ich dir, Stefanie, einfach nur dafür, dass es dich gibt und du für mich da bist.

Veröffentlichungen

1. Veröffentlichungen die im thematischen Kontext zur Dissertation entstanden sind:

SCHWENK Zement KG, Europäische Patentanmeldung Nr. 15 002 661.6-1703, „Carbonfaser-Beton“, 25.02.2016.

Hambach, M., Möller, H., Neumann, T., Volkmer, D.; „Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials“, *Composites Part B: Engineering*, 2016, 90, 465-470.

Hambach, M., Möller, H., Neumann, T., Volkmer, D.; „Portland cement paste with aligned carbon fibers exhibiting exceptionally high flexural strength (> 100 MPa)“, *Cement and Concrete Research*, 2016, 89, 80-86.

Hambach, M., Volkmer, D.; „Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste“, *Cement & Concrete Composites*, 2017, 79, 62-70.

2. Veröffentlichungen zu denen ein sachlicher Beitrag geleistet wurde:

Schmieder, P., Grzywa, M., Denysenko, D., Hambach, M., Volkmer, D., „CFA-7: an interpenetrated metal-organic framework of the MFU-4 family“, *Dalton Transactions*, 2015, 44, 13060-13070.

Kalytta-Mewes, A., Spirk, S., Tränkle, S., Hambach, M., Volkmer, D., „Carbon supported Ru clusters prepared by pyrolysis of Ru Precursor-impregnated biopolymer fibers“, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 42, 20919-20926.

Bunzen, H., Grzywa, M., Hambach, M., Spirk, S., Volkmer, D.; „From Micro to Nano: A Toolbox for Tuning Crystal Size and Morphology of Benzotriazolate-Based Metal–Organic Frameworks“, *Crystal Growth & Design*, 2016, 16, 3190-3197.